ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 5 MAI 1913.

PRÉSIDENCE DE M. F. GUYON.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce à l'Académie qu'en raison des fêtes de la Pentecôte, la séance du lundi 12 mai est renvoyée au mardi 13.

M. le **Ministre de l'Instruction publique** adresse ampliation du Décret qui porte approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. *Paul Sabatier* pour remplir l'une des places de Membres non résidents créées par le Décret du 17 mars 1913.

Il est donné lecture de ce Décret.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Le fluor dans l'organisme animal. — A. Peau et ses appendices.* Note de MM. **Armand Gautier** et **Paul Clausmann**.

Il est des éléments, tels que le sodium, le potassium, le calcium, le soufre, le phosphore, qui se rencontrent dans toutes les parties du végétal ou de l'animal; toutefois, ils ne sont localisés que sur quelques points et ce n'est que par de nombreuses séries d'observations et de dosages qu'on est parvenu à reconnaître par cette localisation leur rôle spécifique.

La suite des recherches dont nous commençons aujourd'hui la publication montrera qu'il en est de même du fluor. On le trouve partout, comme le phosphore ou le soufre, dans les organes de la plante ou de l'animal, mais il y est très spécialement condensé, comme on va le voir, dans quelques organes, et cette localisation pourra permettre de définir le rôle, jusqu'ici entièrement inconnu, qu'il joue chez les êtres vivants.

Ce problème n'avait pu être encore abordé parce qu'on ne savait ni retrouver ni doser avec certitude les très petites quantités de fluor.

Il y a près d'un an, nous faisions connaître à l'Académie une méthode qui résout ce desideratum dans les cas les plus divers : eaux minérales ou potables, minéraux et roches, organes végétaux ou animaux ([1]). Cette méthode, que nous avons soumise, dans chacun de ces cas, à un contrôle très rigoureux ([2]) est fondée sur cette propriété par nous reconnue, que les précipités (sulfates, phosphates, et même carbonates) calciques, magnésiens et surtout barytiques entraînent le fluor au sein des liqueurs neutres.

S'il s'agit de matières animales ou végétales, celles-ci doivent être au préalable lentement incinérées à 500° ou 600° en présence de 1 à 1,5 pour 100 de chaux vive et pure jusqu'à disparition complète de toute matière charbonneuse. Le fluor est ensuite recherché dans les cendres qui doivent rester alcalines et ne pas fondre. Il est ensuite transformé successivement en fluorure de potassium, puis en fluorure de plomb, que l'on dose au colorimètre. On peut répondre du $\frac{1}{10}$ de milligramme dans 100 grammes de tissu.

De même qu'on peut rencontrer le fluor un peu partout dans les terres et les roches, mais qu'il s'accumule seulement dans quelques minéraux, de même nous avons reconnu qu'on trouve de très faibles quantités de fluor dans la plupart des tissus, mais il ne se localise très nettement que dans certains d'entre eux.

Quelques auteurs ont déjà tenté de rechercher et doser le fluor dans les divers organes. On sait que Berzélius le découvrait dans les os et dans l'émail des dents en 1818. En 1887, G. Tammann ([3]) et après lui Brandl et Tappeiner, puis Jodlbauer ([4]), Zdarek ([5]), essayèrent de déterminer, et même de doser le fluor dans l'œuf, le cerveau, les os, le foie, la peau, le lait, le sang. Mais les résultats ainsi obtenus, chaque fois en très petit nombre et par des méthodes différentes, incertaines, peu sensibles, mal contrôlées, n'ont conduit ces auteurs à aucune conclusion ([6]).

La détermination du rôle du fluor chez les êtres vivants reste donc un problème nouveau qu'on ne pouvait aborder qu'à l'aide d'une méthode

---

([1]) *Comptes rendus*, t. **154**, p. 1469 et 1670.

([2]) *Comptes rendus*, t. **154**, p. 1753.

([3]) *Zeitsch. f. physiol. Chem.*, t. XII, p. 322.

([4]) *Zeitsch. f. Biologie*, t. XXVIII, 1899, p. 518, et t. XLIV, 1905, p. 259.

([5]) *Zeitsch. f. physiol. Chem.*, t. LXIX, 1910, p. 127.

([6]) Les belles recherches de M. A. Carnot sur le fluor dans les os modernes et fossiles, travail fort important, ne traite que de ce tissu seulement (voir *Annales des Mines*, 1er vol., 1893; *Comptes rendus*, t. **114**, p. 1189, et t. **115**, p. 243).

précise. Aussi dans ce domaine inconnu où l'on était sans jalons et sans guide, il a fallu, sans s'arrêter à aucune hypothèse, examiner successivement, au point de vue de leur richesse en fluor, chacun des tissus et des organes, souvent même y doser comparativement d'autres éléments, travail long et difficile dont nous commençons aujourd'hui l'exposé. Ce premier mémoire est spécialement consacré à la peau et ses appendices.

PEAU ET SES APPENDICES.

I. Peau. — La peau de l'animal est privée d'abord par ébouillantage et raclage de ses parties accessoires, poils et graisse sous-dermique. Elle est ensuite séchée par exposition suffisante à l'air, puis pesée (*Tissu frais*). On la déchiquette alors et sèche à l'étuve à 120°-130° (*Tissu sec*); on l'additionne ensuite de 1,5 pour 100 de chaux vive pure qu'on éteint; on sèche, pulvérise et passe au moufle à la température du rouge à peine naissant. Le fluor est dosé dans les cendres ainsi obtenues comme il a été dit lors de l'exposé de notre méthode (1). Ces cendres ne doivent pas fondre.

Tous les nombres de ce Mémoire relatifs au fluor sont exprimés en milligrammes et rapportés à 100 grammes de matière à l'*état frais* et à l'*état sec*.

	Fluor pour 100g.	
a. Peau humaine :	*Tissu frais.*	*Tissu sec.*
Peau de la cuisse d'un homme de 23 ans, supplicié, en pleine santé	mg 1,90	mg 4,50
P^2O^5 : 0,31 pour 100 de peau sèche ;		
» 0,13 » » fraîche.		
Peau enlevée à l'épigastre d'une femme de 54 ans, tuberculeuse	1,60	4,00
P^2O^5 : 0,20 pour 100 de peau sèche ;		
» 0,08 » » fraîche.		
Peau d'une enfant naissant, sexe féminin :		
Pris une lanière de peau sur les flancs, pesant, à l'état frais, 49g,20 ... *Fluor*	mg 0,666	mg 1,276
b. Peau de veau :		
Veau de 2 mois et demi; peau préalablement bien épilée	0,32	0,84
Veau naissant; peau bien épilée ... *Fluor*	0,50	1,96
c. Peau de porc :		
Porc de 1 an, ébouillantée, épilée, raclée ... *Fluor*	0,48	1,07

(1) *Comptes rendus*, t. 154, p. 1469 et 1670.

On voit se dessiner ici cette règle que le fluor accompagne le phosphore et augmente avec lui, pour les mêmes organes, sans lui être cependant proportionnel.

Il semble plus abondant, à l'âge adulte, dans la peau humaine que dans celle des animaux.

Passons maintenant aux productions annexes de la peau.

II. ÉPIDERME; CARAPACES; ÉMAIL DENTAIRE.

a. Épiderme. — La pellicule épidermique recueillie par brossage spécial à la surface de la peau d'un homme bien portant de 70 ans se présentait sous forme de fines écailles légèrement grisâtres, imputrescibles, se tassant sous la pression du doigt. On opéra sur $2^g,62$ de cette substance. Elle perdait, à 120 degrés, 11,2 pour 100 d'eau :

		État frais.	État sec.
		mg	mg
Fluor pour 100^g		14,6	16,4

P^2O^5 pour 100 d'épiderme sec : $0^g,13$.

b. Écailles de Pangolin Manis (Édenté).

Écailles en éventail s'imbriquant et formant carapace.

Pour 100^g d'écailles	*Fluor*	17,5	19,9

c. Carapace dermique de Tatou (*Dasypus minutus*).

(97 pour 100 d'eau)	*Fluor*	20,5	22,8

d. Écailles de poisson.

Alose pêchée en avril. Les écailles forment une jolie matière élastique, presque transparente à l'état humide. On la lave à l'eau légèrement ammoniacale, puis à l'eau pure. Elle laisse 34 pour 100 de cendres bleutées et comme irisées.

Fluor pour 100^g *d'écailles*		48,6	59,9
Pour 100^g de cendres d'écailles	*Fluor*	»	143,0

P^2O^5 : 19,2 pour 100 d'écaille sèche;
» 46,0 » de cendres d'écailles.

Ces cendres d'écailles de poisson sont presque uniquement formées de phosphate tribasique de chaux avec un peu de phosphate de magnésie, fluorures et traces de carbonate alcalino-terreux. Nous rapprochons ici leur analyse de celle de la cendre d'os de bœuf, d'après M. A. Carnot :

	Cendres d'écailles d'alose.	Cendres d'os de bœuf.
$(PO^4)^2Ca^3$	98,38	85,73
$(PO^4)Mg^3$................	1,79	1,53
CaF...................	0,29	0,45
CO^3Ca	traces	11,96
Chlorures................	nul	0,30
SO^3.....................	très petite quantité	indéterminé
Fe^2O^3..................	nul	traces

Ainsi, sauf la présence de carbonates dans le tissu osseux (ils y sont d'ailleurs à dose très variable), on voit la très grande analogie des cendres d'os et des cendres d'écailles de poisson, ce que confirme aussi l'examen histologique.

La légère coloration bleue de ces cendres d'écailles d'Alose ne tenait ni au cuivre ni au manganèse, mais très probablement à un peu de bleu d'outremer formé durant l'incinération.

Au point de vue de leur richesse en fluor, toutes ces productions épidermiques ont donc une grande analogie entre elles, sauf l'écaille de poisson qui se rapproche beaucoup de l'os, et aussi, comme on va le voir, de l'émail dentaire, par sa grande quantité de fluor et sa composition.

e. *Émail dentaire :*

Émail de dents de chiens. — Cet émail était retiré de la couronne des dents qu'on chauffait brusquement pour la faire éclater. On détachait alors la lame d'émail et l'on tenait compte de la petite perte qu'il subit à cette température en le comparant à la perte d'une faible quantité du même émail détaché à la lime ou au ciseau.

	Organe frais.	Organe sec.
Émail des canines d'un jeune chien de 1 an.... *Fluor*.	166 mg	172 mg
Émail des canines d'un bouledogue de 7 à 8 ans. *Fluor*.	116	118

Émail de dents d'hippopotame.

Cet émail est particulièrement intéressant parce qu'ayant 2^mm^,5 à 3^mm^ d'épaisseur, on peut le séparer mécaniquement avec assez de facilité. Il est d'apparence porcelanique et raye faiblement le verre. Il contient 1,68 pour 100 d'eau.

Fluor pour 100^g^	177,7	180,7

On remarquera que l'émail des dents de jeune chien est notablement

plus riche en fluor que celui d'un chien d'âge mûr. Nous retrouverons cette diminution du fluor dans d'autres organes en train de dégénérer, en particulier, comme on va le voir, dans les cheveux blancs. Le fluor paraît généralement diminuer partout à partir de l'âge adulte.

III. Cheveux et poils.

a. Cheveux. — Nous avons dosé le fluor dans les cheveux et poils, diversement colorés, de l'homme et des animaux à divers âges.

		Organe frais.	Organe sec.
		mg	mg
Cheveux noirs d'un jeune homme de 16 ans..	*Fluor*...	15,0	17,2
Cheveux blonds d'un jeune homme de 22 ans.	*Fluor*...	11,3	13,0
Cheveux châtains gris d'un homme de 74 ans.	*Fluor*...	5,32	6,10

Nous voyons ici, comme pour l'émail, le fluor diminuer notablement avec l'âge.

	État frais.	État sec.
b. Poils. — Poils noirs d'un chien adulte,	mg	mg
Fluor pour 100 *parties*	16,5	19,7
(P^2O^5 pour 100g de poils secs : 0g,34.)		
Poils gris blanc d'un chien plus âgé	7,5	8,9
(P^2O^5 pour 100g de ces poils blancs : 0g,13.)		

On voit le fluor diminuer encore ici avec l'avancement en âge et décroître avec le phosphore, ainsi qu'on l'a déjà fait remarquer à propos de la peau en particulier.

IV. Cornes; ongles; plumes; duvet.

		Tissu frais.	Tissu sec.
		mg	mg
a. Cornes. — Cornes de bélier de 4 ans....	*Fluor*...	1,9	2,4

On a pris pour le dosage la partie moyenne de la corne bien privée de toute pulpe (20,2 pour 100 d'eau).

b. Ongles humains, des deux sexes, mélangés, *fluor pour* 100g *d'ongles*	8,0	9,4

Ces ongles ont donné 15,1 pour 100 d'eau.

(P^2O^5 : 0g,12 pour 100 d'ongles à l'état frais.)

c. *Plumes* :

	Tissu frais.	Tissu sec.
	mg	mg
Tuyau de la plume (poule grise de 2 à 3 ans)	5,4	7,2
Barbe de la même plume	10,7	11,8
Tuyau de plume d'autruche (âge inconnu ; plume noire naturelle n'ayant subi aucune préparation) ([1])	4,4	5,0
Barbe de la même plume, pour 100g	6,8	7,9

Ainsi par son fluor, le tuyau de la plume est l'analogue de l'ongle, alors que la barbe de ces plumes doit être rapprochée des cheveux et des poils.

	Organe.	
	État frais.	*État sec.*
	mg	mg
d. *Duvet de canard*, *fluor pour* 100g *de duvet*	8,9	9,8

Par leur fluor, les poils, cheveux, duvets, écailles, ongles, carapaces semblent donc devoir être rapprochés du tissu épidermique. L'émail et la corne s'en éloignent sensiblement, l'un par sa richesse en fluor, l'autre par sa pauvreté.

Des rapprochements significatifs se produiront ainsi peu à peu à mesure que nous examinerons les divers organes. On a vu que nous avions été déjà amenés, contrairement à ce qu'on aurait pu supposer *a priori*, à rapprocher les écailles de poisson du tissu osseux.

Ce n'est que d'un grand nombre d'analyses précises s'adressant aux différents organes ou tissus que peuvent résulter ces constatations imprévues. Aussi, tout en nous laissant guider par les analogies apparentes, anatomiques ou physiologiques, devons-nous tout examiner sans parti pris si nous voulons ne pas laisser échapper les faits et rapprochements peut-être les plus suggestifs. C'est ainsi que nous avons étendu peu à peu le minutieux travail dont nous publions aujourd'hui les premiers constats.

Nous ferons prochainement connaître ce qui est relatif à l'os, au cartilage et au tissu élastique.

([1]) Due à l'obligeance de M. Ducloux, Directeur de l'Institut d'élevage Arloing, à Tunis.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre non résident.

Au premier tour de scrutin, le nombre de votants étant 52,

M. Bazin	obtient	34	suffrages
M. Depéret	»	7	»
M. P. Duhem	»	6	»
M. H. Fabre	»	2	»
M. Gosselet	»	2	»
M. Stéphan	»	1	suffrage

M. **H. Bazin**, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation de M. le Président de la République.

CORRESPONDANCE.

M. **Gouy**, présenté pour la deuxième place de Membre non résident, remercie l'Académie de l'honneur qu'elle a bien voulu lui faire.

M. **E. Schwoerer**, élu Correspondant pour la Section de Mécanique, adresse des remercîments à l'Académie.

M. **J. Renaut** fait part à l'Académie de l'intention qu'il a de poser sa candidature à une des places récemment créées de Membre non résident.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Le Tome XIV et dernier de la *Flore de France*, par Georges Rouy. (Présenté par M. Guignard.)

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Sur les températures effectives des étoiles.* Note de M. **Charles Nordmann**, présentée par M. J. Violle.

M. Rosenberg a publié récemment (*Astronomische Nachrichten*, n° 4628, p. 360-370) les résultats de mesures des températures effectives des étoiles qu'il a réalisées depuis quelques années à l'Observatoire de Göttingue. Ces mesures ont porté sur 70 étoiles et elles sont basées sur les déterminations des intensités dans le spectre photographique de ces étoiles au moyen de la méthode dite *photométrie par noircissement* de M. Schwarzschild. Parmi les étoiles étudiées à Göttingue, il en est un certain nombre dont j'avais antérieurement déjà déterminé les températures effectives (*Comptes rendus*, t. 149, p. 1038, et t. 152, p. 73). La méthode de M. Rosenberg étant fort différente de celle que comporte l'emploi de mon photomètre stellaire hétérochrome et s'appliquant à la partie photographique des spectres stellaires tandis que la mienne s'applique aux rayons visuels, il est intéressant, à divers égards, de comparer les résultats obtenus par les deux procédés, pour les étoiles communes à la liste de M. Rosenberg et à la mienne. Le Tableau suivant donne le résultat de cette comparaison.

Nom de l'étoile.	Température effective (en degrés absolus). Méthode de Nordmann portant sur les radiations de $460^{m\mu}$ à $630^{m\mu}$.	Méthode de Rosenberg portant sur les radiations de $400^{m\mu}$ à $500^{m\mu}$.	Type spectral d'après Lockyer.
δ Persée	18500	15500	Algolien
ε Persée	15200	23900	Crucien
β Persée (Algol)	13300	12000	Algolien
α Lyre (Véga)	12200	22000	Sirien
α Persée	8300	6500	Polarien
α Petite Ourse (Polaire)	8200	5200	Polarien
α Petit Chien (Procyon)	6800	7000	Procyonien
γ Cygne	5620	5100	Polarien
Soleil	5320	4950	Arcturien
α Cocher (Chèvre)	4720	4500	Arcturien
β Andromède	3700	2650	Antarien
α Taureau (Aldébaran)	3500	2150	Aldébarien

Si l'on met à part α Lyre, l'accord entre les deux séries de nombres est aussi bon qu'on pouvait l'espérer (pour certaines étoiles il est même remarquable), et les discordances sont de l'ordre des erreurs expérimentales. Je rappelle que, comme je l'ai montré antérieurement (*loc. cit.*), l'erreur

probable relative est proportionnelle à la température mesurée; c'est-à-dire que d'environ 8 pour 100 dans le cas du Soleil, autrement dit de l'ordre de 500°, elle devient de 24 pour 100 dans le cas d'une étoile qui, comme δ Persée, a une température effective environ triple de celle du Soleil, ce qui correspond pour cette étoile à une erreur probable voisine de 4000°.

Le bon accord entre les nombres des deux séries tend donc à prouver, puisque les déterminations ont été faites en des régions très différentes du spectre, que *les étoiles étudiées rayonnent sensiblement comme des corps noirs d'une extrémité à l'autre de leurs spectres*. Seule α Lyre s'écarte notablement de cette règle et il y aura lieu de rechercher d'où peut provenir la discordance assez forte qui existe entre le nombre de M. Rosenberg et le mien. On peut supposer qu'elle provient de l'absorption sélective de l'atmosphère de cette étoile. J'ai montré en effet (*Comptes rendus*, t. 150, p. 448) que la température effective du Soleil, à cause de l'effet de son atmosphère, se trouve un peu différente suivant qu'on la détermine au moyen des rapports d'intensité dans telle ou telle région de son spectre. La grandeur de cet effet peut sans doute être considérable dans certaines étoiles, et les discordances telles que celles que nous signalons pour α Lyre seront peut-être de nature à nous renseigner sur la valeur des pouvoirs absorbants atmosphériques de ces étoiles.

Parmi les astres du Tableau précédent, l'un, β Persée, mérite d'être mis à part. Tandis que mon pyromètre stellaire avait conduit à lui assigner une température effective de 13300°, M. Rosenberg a trouvé, par sa méthode, 12000°. D'autre part, en partant de l'éclat intrinsèque de cette étoile, tel qu'on le déduit de ses éléments orbitaux, j'en avais antérieurement (*Bulletin astronomique*, mai 1910), par un procédé complètement indépendant des deux autres, conclu le nombre 13800°. Cette triple concordance est remarquable, et la température effective d'Algol peut sans doute maintenant être considérée comme un des résultats les mieux établis de la pyrométrie stellaire.

Il est d'ailleurs à noter que les nombres obtenus par M. Rosenberg comme les miens montrent que si l'on range les étoiles étudiées par ordre de températures ascendantes, elles deviennent de plus en plus chaudes lorsqu'on passe des types *Aldébarien* et *Antarien* aux étoiles à hélium, ce qui est conforme à la classification thermique que Sir Norman Lockyer avait déduite de l'étude qualitative des spectres stellaires.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Observations du Soleil, faites à l'Observatoire de Lyon, pendant le premier trimestre de* 1913. Note de M. J. **Guillaume**, présentée par M. B. Baillaud.

Le nombre des jours d'observations dans ce trimestre a été de 65 et voici les principaux faits qui s'en déduisent :

Taches. — Par rapport au dernier trimestre de 1912, les taches ont diminué tant en nombre qu'en étendue; on a, en effet, enregistré 4 groupes au lieu de 6, avec une aire totale de 128 millionièmes au lieu de 293.

La répartition des groupes de taches est semblable (II) de part et d'autre de l'équateur et leur latitude moyenne, dans l'ensemble, est de —24°,0 et +23°,5.

La présence de deux groupes aux latitudes élevées de +32° et —36°, en février et mars, respectivement, confirme [1] l'entrée dans un nouveau cycle d'activité des phénomènes de la surface solaire.

Les jours *sans taches* ont encore augmenté (52 au lieu de 41), d'où il résulte un nombre proportionnel trimestriel de 0,80 au lieu de 0,69.

Régions d'activité. — Malgré un nombre de groupes plus élevé d'un quart (41 au lieu de 33), l'aire totale des facules est inférieure d'un tiers, environ, à celle du trimestre précédent, avec 13,1 millièmes au lieu de 17,4.

Dans leur répartition entre les deux hémisphères, on note 13 groupes au Nord au lieu de 14, et 28 au Sud au lieu de 19.

Tableau I. — *Taches.*

Dates extrêmes d'observ.	Nombre d'observations.	Pass. au mér. central.	Latitudes moyennes S.	Latitudes moyennes N.	Surfaces moyennes réduites.
		Janvier 1913. — 0,80.			
15	1	10,2	—12		67
17	1	21,1		+15	8
	20 j.		—12°	+15°	
		Février. — 0,70.			
21-27	7	23,6		+32	50
	23 j.			+32°	
		Mars. — 0,91.			
13-14	2	19,2	—36		3
	22 j.		—36°		

(1) Voir les *Comptes rendus*, p. 1132, du présent Volume.

TABLEAU II. — *Distribution des taches en latitude.*

1913.	Sud.						Nord.						Totaux mensuels.	Surfaces totales réduites.
	90°. 40°.	40°. 30°.	30°. 20°.	20°. 10°.	10°. 0°.	Somme.	Somme.	0°. 10°.	10°. 20°.	20°. 30°.	30°. 40°.	40°. 90°.		
Janvier......	»	»	»	1	»	1	1	»	1	»	»	»	2	75
Février......	»	»	»	»	»	»	1	»	»	»	1	»	1	50
Mars........	»	1	»	»	»	1	»	»	»	»	»	»	1	3
Totaux....	»	1	»	1	»	2	2	»	1	»	1	»	4	128

TABLEAU III. — *Distribution des facules en latitude.*

1913.	Sud.						Nord.						Totaux mensuels.	Surfaces totales réduites.
	90°. 40°.	40°. 30°.	30°. 20°.	20°. 10°.	10°. 0°.	Somme.	Somme.	0°. 10°.	10°. 20°.	20°. 30°.	30°. 40°.	40°. 90°.		
Janvier......	1	»	»	2	4	7	5	1	»	3	1	»	12	6,5
Février	7	»	»	2	2	11	2	»	»	1	1	»	13	4,1
Mars........	7	1	»	»	2	10	6	2	3	»	1	»	16	2,5
Totaux....	15	1	»	4	8	28	13	3	3	4	3	»	41	13,1

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Quelques remarques sur le développement exponentiel de Cauchy.* Note [1] de M. TH. ANGHELUTZA, présentée par M. Émile Picard.

Considérons le développement de Cauchy

$$f(x) = -\sum \frac{\Psi(\lambda_i)}{\pi'(\lambda_i)} e^{\lambda_i x} \int_{x_0}^{x_1} e^{-\lambda_i \mu} f(\mu)\, d\mu,$$

où la fonction $f(x)$ est à variation bornée, les λ_i représentent les racines de $\pi(z)$ et les fonctions entières $\pi(z)$ et $\Psi(z)$ satisfont aux conditions suivantes : il existe un ensemble dénombrable de cercles $c_1, c_2, \ldots, c_n$, dont les rayons augmentent indéfiniment et telle que (l'argument de z étant compris entre $-\frac{\pi}{2}$ et $+\frac{\pi}{2}$, son module restant dans cette suite et augmentant indéfiniment) l'on ait

$$(1) \qquad \lim \frac{\Psi(z)}{\pi(z)} e^{z(x_1 - x_0)} = l, \qquad \lim \left[1 - \frac{\Psi(-z)}{\pi(-z)}\right] e^{z(x_1 - x_0)} = \mathrm{L} \qquad (x_1 > x_0),$$

[1] Présentée dans la séance du 21 avril 1913.

et cela, *en général*, d'une manière uniforme par rapport à l'argument de z, l et L étant finis et différents de zéro [1].

La série de Fourier, qui en est un cas particulier, est une série périodique. Nous nous sommes proposé d'abord de chercher si cette propriété n'appartient pas à d'autres développements de Cauchy.

Pour ces développements on peut envisager la périodicité à deux points de vue : 1° les coefficients de $e^{\lambda x}$ ne changent pas quand on passe d'un intervalle au suivant; 2° les coefficients changent, mais de telle façon qu'en chaque intervalle le développement initial reste encore un développement de Cauchy.

Ceci étant, on trouve quel que soit n entier et positif :

$$\frac{\Psi(z)}{\pi(z)} = \frac{-1}{e^{az}-1} + \frac{p(z)}{q(z)}; \qquad \lim \frac{p(z)}{q(z)} e^{naz} = 0; \qquad \lim \frac{p(-z)}{q(-z)} e^{naz} = 0.$$

On voit donc que la série de Fourier n'est pas la seule série exponentielle qui soit périodique.

M. L. Féjer (*Math. Annalen*, t. LVIII) a prouvé que la série de Fourier est sommable par la méthode de la moyenne arithmétique. Nous voulons faire voir que la propriété reste vraie pour le cas où

$$\pi(z) = P(z)e^{az} + Q(z)e^{-az}, \qquad \Psi(z) = e^{-az}Q(z),$$

$P(z)$ et $Q(z)$ étant deux polynomes de même degré. Pour ce cas, qui comprend tous les développements rencontrés par Fourier, H. Poincaré a montré que les conditions (1) sont satisfaites (*Propagation de la chaleur*, p. 218).

Remarquons d'abord que si les fonctions entières $p(z)$ et $q(z)$ satisfont aux conditions

$$\lim z \frac{p(z)}{q(z)} e^{az} = l, \qquad \lim z \frac{p(-z)}{q(-z)} e^{az} = L,$$

les autres parties des conditions (1) étant aussi remplies, la série

$$\sum \frac{p(\lambda)}{q'(\lambda)} e^{\lambda x} \int_{x_0}^{x_1} e^{-\lambda\mu} f(\mu)\, d\mu$$

représente zéro sous la seule condition que $f(x)$ soit bornée et intégrable Cela étant, soient A_0 et B_0 les coefficients du terme le plus élevé de $P(z)$

(1) ANDRÉ LÉAUTÉ, *Comptes rendus*, 27 novembre 1911 et 2 janvier 1912, et ÉMILE PICARD, *Comptes rendus*, 17 juin 1912.

et $Q(z)$ et posons

$$\frac{p(z)}{q(z)} = \frac{Q(z)\,e^{-az}}{P(z)\,e^{az}+Q(z)\,e^{-az}} - \frac{B_0\,e^{-az}}{A_0\,e^{az}+B_0\,e^{-az}}.$$

On vérifie que $\frac{p(z)}{q(z)}$ remplit les conditions de la remarque précédente, et la conclusion est évidente.

Considérons encore un cas particulier où

$$\pi(z) = e^{z(\beta-\alpha)} + e^{-z(\beta-\alpha)} - 2\sin 2\varphi, \qquad \psi(z) = e^{-z(\beta-\alpha)} - \sin 2\varphi.$$

On obtient ainsi les développements

$$(2) \qquad \left.\begin{matrix} f(x) \\ 0 \end{matrix}\right\} = \frac{1}{\beta-\alpha}\sum_{\nu=-\infty}^{+\infty}\int_\alpha^\beta f(\xi)\,{\cos \atop \sin}\,k_\nu(x-\xi)\,d\xi$$

avec

$$k_\nu = \frac{2\nu\pi \pm \left(\frac{\pi}{2} - 2\varphi\right)}{\beta-\alpha}.$$

Ce sont précisément les séries considérées par M. Buhl dans son Mémoire du *Journal de Jordan* (t. IV, 1908), où il les obtient par un procédé dont le principe est dû à H. Poincaré. Il existe une liaison étroite entre les séries (2) et celle de Fourier, et par conséquent l'étude de M. Buhl en est une conséquence. Considérons en effet les fonctions

$$f(x)\cos\frac{\psi}{\beta-\alpha}(\lambda-x), \qquad f(x)\sin\frac{\psi}{\beta-\alpha}(\lambda-x),$$

où λ est un paramètre et

$$\psi = \pm\left(\frac{\pi}{2} - 2\varphi\right).$$

On a

$$f(x)\cos\frac{\psi}{\beta-\alpha}(\lambda-x) = \frac{1}{\beta-\alpha}\sum_{\nu=-\infty}^{+\infty}\int_\alpha^\beta f(\xi)\cos\frac{\psi}{\beta-\alpha}(\lambda-\xi)\cos\frac{2\nu\pi}{\beta-\alpha}(x-\xi)\,d\xi,$$

$$0 = \frac{1}{\beta-\alpha}\sum_{\nu=-\infty}^{+\infty}\int_\alpha^\beta f(\xi)\sin\frac{\psi}{\beta-\alpha}(\lambda-\xi)\sin\frac{2\nu\pi}{\beta-\alpha}(x-\xi)\,d\xi,$$

$$f(x)\sin\frac{\psi}{\beta-\alpha}(\lambda-x) = \frac{1}{\beta-\alpha}\sum_{\nu=-\infty}^{+\infty}\int_\alpha^\beta f(\xi)\sin\frac{\psi}{\beta-\alpha}(\lambda-\xi)\cos\frac{2\nu\pi}{\beta-\alpha}(x-\xi)\,d\xi,$$

$$0 = \frac{1}{\beta-\alpha}\sum_{\nu=-\infty}^{+\infty}\int_\alpha^\beta f(\xi)\cos\frac{\psi}{\beta-\alpha}(\lambda-\xi)\sin\frac{2\nu\pi}{\beta-\alpha}(x-\xi)\,d\xi.$$

En particulier, faisant $\lambda = x$, en retranchant les deux premières et en ajoutant les deux dernières, on trouve les séries (2); et l'on voit pourquoi M. Buhl, en faisant la sommation soit ordinaire, soit de Cesàro, trouvait comme intégrale singulière celle de Fourier ou celle de M. Féjer, où la fonction était remplacée par $f(x)$ multipliée par un cosinus ou un sinus. En ce qui concerne l'étude dans un intervalle quelconque, c'est le paramètre λ qui reçoit une autre valeur. Pareillement les séries trigonométriques généralisées de M. Buhl se déduisent de la série de Fourier de la même manière que les séries (2).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la fonction de Green du cylindre indéfini.* Note de M. G. **Bouligand**, présentée par M. Hadamard.

Considérons un cylindre indéfini à section droite fermée. Nous supposerons qu'on a pris pour axe Oz une parallèle aux génératrices. Soit $P(x, y, z)$ un point fixe quelconque intérieur au cylindre. On sait aujourd'hui démontrer l'existence d'une fonction $G(M, P)$ remplissant les conditions suivantes :

1° L'expression $G(M, P) - \frac{1}{MP}$ est une fonction harmonique des coordonnées ξ, η, ζ du point M dans tout le cylindre;

2° La fonction G s'annule quand M est situé sur le cylindre.

Cette fonction G s'appelle *la fonction de Green du cylindre indéfini :* c'est une fonction symétrique des deux points M et P. De plus, il est clair que les variables z et ζ ne figurent dans son expression que par leur différence $z - \zeta$. Il en résulte qu'on a

$$\frac{\partial G}{\partial z} + \frac{\partial G}{\partial \zeta} = 0. \tag{1}$$

De cette équation résultent quelques conséquences assez curieuses : entre autres, une relation entre la fonction de Green G du cylindre et celle g de sa section droite, et aussi un théorème d'addition de G par rapport à la variable $z - \zeta$. C'est ce que je me propose d'indiquer ici.

Soient une section droite (S) que nous prendrons pour plan xOy, M un point de cette section droite (alors $\zeta = 0$). Le plan (S) divise la surface du cylindre en deux régions, Σ du côté des cotes positives et Σ' du côté des cotes négatives. Considérons toutes les fonctions harmoniques (H) définies à l'intérieur du demi-cylindre (S, Σ) et s'annulant sur Σ; une fonction (H)

sera assujettie en outre à s'annuler à l'infini en même temps que ses dérivées premières. Cela posé, une fonction (H) sera déterminée par l'une ou l'autre des conditions suivantes :

1° Elle prend des valeurs données sur (S);
2° Sa dérivée normale le long de (S) possède des valeurs données.

Il est facile de passer de l'une de ces conditions à l'autre. Soient U et V les valeurs que prennent respectivement sur (S) une fonction (H) et sa dérivée normale intérieure. Le point P étant supposé dans le plan S, on démontre facilement qu'on a

$$(2) \qquad U(P) = -\frac{1}{2\pi} \iint_{(S)} V(M)\, G(M, P)\, dS_M,$$

$$(3) \qquad V(P) = \frac{1}{2\pi} \Delta \iint_{(S)} U(M)\, G(M, P)\, dS_M,$$

Δ désignant le symbole à deux dimensions $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$.

Chacune des formules (2) et (3) constitue une équation fonctionnelle, dont la solution est donnée par l'autre (ceci sous des conditions de régularité assez larges remplies par U et V).

Dans (2) remplaçons V par sa valeur tirée de (3). Ceci conduit à une identité qui doit être vérifiée quelle que soit la fonction U. L'application du lemme fondamental du calcul des variations conduit alors à l'équation

$$\Delta \iint_S G(M, P)\, G(M, Q)\, dS_M = 0$$

[les points P et Q étant encore dans le plan (S)].

La fonction

$$\varphi(P, Q) = \frac{1}{2\pi} \iint G(M, P)\, G(M, Q)\, dS_M$$

est donc, quand on regarde Q comme fixe, une fonction harmonique de P dans le plan (S). De plus, elle s'annule sur le contour (C) de (S) et devient infinie en Q comme $\log \frac{1}{PQ}$. D'où l'identité

$$(4) \qquad \frac{1}{2\pi} \iint_{(S)} G(M, P)\, G(M, Q)\, dS_M = g(P, Q).$$

Remarquons en outre que le second membre de l'équation (3) est une certaine opération linéaire, effectuée sur la fonction U. Représentons sym-

boliquement cette opération par $\Omega(U)$. On a

$$\Omega[\Omega(U)] = -\Delta U;$$

ainsi, en appliquant deux fois de suite à U l'opération intégro-différentielle Ω, on retombe, au signe près, sur son laplacien.

Proposons-nous maintenant de calculer $\varphi(P, Q)$ lorsque les points P et Q sont en dehors du plan (S). Par une symétrie, on peut toujours se ramener au cas où ils seraient de part et d'autre de (S). Supposons, par exemple, la cote z de P positive et la cote z_1 de Q négative. Considérons celle des fonctions (H) pour lesquelles on a

$$V(M) = G(M, Q),$$

cette fonction est précisément $-\varphi(P, Q)$. On en déduit aisément qu'on a

$$\int_z^{+\infty} G(P, Q)\, dz = \varphi(P, Q), \tag{5}$$

ceci donne une seconde démonstration plus directe de la formule (4). En effet, φ est une fonction continue de z et de z_1 quand ces quantités tendent vers zéro, la première par valeurs positives et la seconde par valeurs négatives. Quant au premier membre, pour $z = 0$, $z_1 = 0$, il se réduit bien à $g(P, Q)$, ainsi que le montre la formule suivante due à M. Paul Lévy [1] :

$$\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} G(P, Q)\, dz = g(P, Q).$$

L'équation (5) dérivée par rapport à z nous donne

$$G(P, Q) = -\frac{1}{2\pi}\frac{\partial}{\partial z}\iint_{(S)} G(M, P)\, G(M, Q)\, dS_M. \tag{6}$$

Nous obtenons ainsi un théorème d'addition de la fonction G par rapport à la différence des cotes des deux points : naturellement, la dissymétrie du second membre n'est qu'apparente. *La fonction de Green du cylindre indéfini possède donc un théorème d'addition intégro-différentiel.*

---

(1) *Sur la fonction de Green du cylindre de révolution* (*Rendiconti di Palermo*, 23 juin 1912, p. 8).

Observation à propos de la Note précédente, par M. **Hadamard**.

La Note de M. Bouligand fournit une seconde et remarquable relation (la première étant celle de M. P. Lévy) entre la fonction de Green du cylindre indéfini et celle de sa section droite.

Il n'est peut-être pas inutile de noter, à cette occasion, que de pareilles relations peuvent exister, même pour des cylindres limités. Considérons, par exemple, la fonction analogue à celle de Green et relative au problème de Neumann, en en modifiant toutefois, ce qui est sans inconvénient, la définition habituelle de la manière suivante : la quantité en question γ, singulière à la façon d'un potentiel élémentaire au pôle A, devra avoir sa dérivée normale *constante* sur la surface latérale et *nulle* sur les bases ([1]).

S'il en est ainsi, l'intégrale $\int \gamma\, dz$, prise entre les deux bases, le long d'une parallèle quelconque aux génératrices, est égale à la fonction de Neumann relative à la section droite.

Ce fait ([2]) et la circonstance, paradoxale au premier abord, que le résultat ne change pas lorsque A se déplace lui-même sur une parallèle aux génératrices, s'expliquent par cette raison que l'intégrale en question se ramène aisément à une autre relative au cylindre indéfini et prise de $-\infty$ à $+\infty$.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur la constante de la loi du rayonnement.* Note ([3]) de M. **J. de Boissoudy**.

Dans une Note précédente (présentée à la séance du 3 mars), nous avons été conduits, en substituant à l'hypothèse classique de Planck celle d'un

---

([1]) On peut appeler *fonction de Neumann* une quantité γ singulière à la façon indiquée et dont la dérivée normale ait, sur la frontière, des valeurs *quelconques*, telles que $\int\int \frac{d\gamma}{dn}\, dS = 4\pi$, pourvu qu'elles aient été choisies une fois pour toutes, c'est-à-dire indépendamment de la position du point A. Pour achever de déterminer γ, on ajoutera la condition $\int\int \gamma \frac{d\gamma}{dn}\, dS = 0$ (ou même, plus généralement, $= c$, c étant également indépendant du point A).

([2]) Une conclusion analogue s'applique à la fonction de Green ordinaire, moyennant multiplication par un facteur trigonométrique.

([3]) Reçue dans la séance du 17 mars 1913.

minimum d'énergie au delà duquel le principe d'équipartition redeviendrait applicable, à représenter l'énergie moyenne d'un résonateur ν par la formule

$$E = \frac{RT}{N}\frac{x+1}{e^x},$$

en appelant x l'expression $\frac{Nh\nu}{RT}$ ou $\frac{Nch}{R\lambda T}$.

Cette formule donne, pour la densité de l'énergie du rayonnement noir entre les longueurs d'onde λ et $\lambda + d\lambda$,

$$W_\lambda\, d\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4} E\, d\lambda = \frac{8\pi ch}{\lambda^5}\frac{x+1}{xe^x}\, d\lambda,$$

qui tend bien aux limites d'une part vers la formule de Wien et d'autre part vers celle de Lorentz.

Nous avons dès lors, pour le rayonnement total à la température T,

$$W = \int_0^\infty W_\lambda\, d\lambda = \frac{8\pi R^4 T^4}{c^3 h^3 N^4}\int_0 \frac{(x+1)x^2}{e^x}\, dx.$$

L'intégrale $\int_0^\infty (x+1)x^2 e^{-x}\, dx$ est égale à 8. L'équation précédente peut donc s'écrire

$$W = \frac{64\pi R^4}{c^3 h^3 N^4} T^4.$$

Nous retrouvons la loi du rayonnement de Stefan-Boltzmann,

$$W = uT^4,$$

la valeur de la constante étant

$$u = \frac{64\pi R^4}{c^3 h^3 N^4}.$$

Tous les nombres qui figurent dans cette expression sont des constantes universelles. Si nous prenons pour $\frac{Nch}{R}$ la valeur 1,45 généralement admise (ou 14500 quand λ est exprimé en μ) et pour $\frac{R}{N} = \frac{2}{3}\alpha$ la valeur $1,29.10^{-16}$, qui correspond à $N = 64.10^{22}$, il vient

$$u = 8,5.10^{-15}\frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}\,\text{degré}^{-4}.$$

C'est très sensiblement la valeur expérimentale considérée aujourd'hui comme la plus probable. Elle résulte des expériences de M. Féry, confirmées en 1911 par celles de MM. Féry et Drecq. Ces deux séries d'expé-

riences ont donné, comme on sait, pour le coefficient σ (représentant l'énergie totale dissipée par unité de surface et par seconde, quand $T^4 - t^4 = 1$) les valeurs

$$\sigma_1 = 6,30.10^{-12} \frac{\text{watt}}{\text{cm}^2} \text{degré}^{-4}$$

et

$$\sigma_2 = 6,51.10^{-12} \frac{\text{watt}}{\text{cm}^2} \text{degré}^{-4}.$$

On en déduit pour u l'un des nombres

$$u = \frac{4\sigma_1.10^7}{c} = 8,4.10^{-15} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3} \text{degré}^{-4}$$

ou

$$u = \frac{4\sigma_2.10^7}{c} = 8,6.10^{-15} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3} \text{degré}^{-4}.$$

La formule de Planck donne, avec les mêmes valeurs des constantes, le nombre $u = 6,9.10^{-15}$ assez voisin de la constante de Kurlbaum ($7,2.10^{-15}$), regardée antérieurement comme exacte.

PHOTO-ÉLECTRICITÉ. — *Influence de la valence du métal sur l'effet photo-électrique des composés métalliques.* Note de M. **G.-A. Dima**, présentée par M. Lippmann.

On sait que presque tous les corps, chargés négativement, exposés à la lumière ultraviolette, émettent des charges négatives. C'est le phénomène bien connu découvert par Hallwachs.

J'ai fait une série d'expériences préliminaires, dans l'air à la pression ordinaire, pour voir si le fait qu'un métal présente une valence différente, dans des composés analogues, influence l'émission des charges électriques.

L'appareil employé est un condensateur. L'une des armatures, présentant une fenêtre avec toile métallique, est portée à un potentiel positif et constant d'une centaine de volts environ. L'autre armature supporte la substance à examiner. Elle est mise en communication soit avec le sol, soit avec l'une des paires de quadrants d'un électromètre. On mesure pour un temps déterminé les déplacements du spot. La sensibilité de l'appareil est telle qu'une division de l'échelle corresponde à 2.10^{-13} coulomb.

Comme source d'ultraviolet, j'ai employé une lampe à mercure en quartz, système Cooper-Hewitt, fonctionnant sur 220 volts et branchée sur le secteur de la ville. Par suite des variations du secteur, l'intensité lumineuse de la source n'est pas rigoureusement constante; j'ai fait des

expériences croisées en exposant, alternativement et à plusieurs reprises, les composés respectifs du même métal.

Avec la durée du fonctionnement, il se produit une lente modification de la lampe, se traduisant par une diminution de l'intensité lumineuse. D'ailleurs, pour un même corps, on ne peut observer cet effet qu'à des intervalles de temps prolongés, environ plusieurs jours, de sorte qu'il ne change en rien *le sens* des résultats obtenus pour les composés analogues du même métal.

Comme quelques-uns des corps examinés présentent le phénomène de la *fatigue*, les valeurs indiquées ci-dessous se rapportent aux mesures faites au commencement.

Les corps à examiner ont été employés sous forme de poudre comprimée dans des capsules en argent. Ils sont purs ou chimiquement purs, suivant le corps. La pression exercée sur la poudre, en la comprimant, a une grande influence sur l'émission. Celle-ci croît plus ou moins vite avec la compression et paraît tendre vers une limite. Les expériences ont été faites en exerçant, autant que possible, la même pression au moins en ce qui concerne des composés respectifs du même métal. D'ailleurs des expériences croisées faites avec plusieurs échantillons d'un même corps, fournissent des valeurs qu'on peut regarder comme concordantes, vu les variations du voltage aux bornes de la lampe et l'erreur possible sur le temps. Par exemple, pour deux échantillons de bioxyde de plomb exposés pendant 10 secondes à la lumière ultraviolette, on obtient des valeurs comprises entre 77 et 82 divisions de l'échelle; le voltage aux bornes ayant varié entre 144 et 148 volts et l'intensité du courant, entre 3,1 et 3,2 ampères.

Les valeurs ci-dessous, rapportées à 1 minute d'exposition, représentent les charges émises par les divers composés. L'unité est 10^{-13} coulomb.

Iodure mercurique.......	10	Iodure mercureux........	112
Chlorure mercurique.....	2	Chlorure mercureux......	12
Oxyde »	70	Oxyde »	280
Benzoate »	12	Benzoate »	18
Oxyde stannique........	24	Oxyde staneux..........	1220
Sulfure stannique........	186	Sulfure staneux..........	1440
Sesquioxyde de fer.......	202	Oxyde ferreux............	7200
Chlorure ferrique........	<1	Chlorure ferreux..... ...	26
Oxyde cuivrique.........	4800	Oxyde cuivreux..........	14400
Chlorure cuivrique......	10	Chlorure cuivreux........	50000
Bioxyde de plomb.......	1700	Oxyde de plomb..........	3200
Trioxyde de chrome.....	<1	Sesquioxyde de chrome...	50
Peroxyde de bismuth.....	70	Oxyde de bismuth........	110
Bioxyde de manganèse....	48	Sesquioxyde de manganèse.	130
Protoxyde de manganèse...........	500		

Dans tous ces cas, choisis parmi des corps bien définis et assez stables, le composé où la valence du métal est la plus petite paraît avoir le pouvoir photo-électrique le plus grand. Ce fait pourrait s'expliquer, dans l'hypothèse électronique de la matière, de la manière suivante : le composé où l'atome du métal a une valence et donc une charge *positive* plus grande, produit l'émission de corpuscules *négatifs* la plus faible ([1]).

ÉLECTRICITÉ. — *Force électromotrice produite par l'écoulement des solutions d'électrolytes dans les tubes capillaires.* Note de M. **Louis Riéty**, présentée par M. G. Lippmann.

I. Dans de précédentes Notes ([2]) j'ai indiqué un procédé permettant la mesure des forces électromotrices de filtration de solutions concentrées de sels de cuivre et de zinc, et j'ai montré comment des résultats obtenus on peut déduire la différence de potentiel verre-électrolyte.

J'ai depuis fait des mesures relatives aux solutions aqueuses de : chlorure de potassium, azotate de potassium, sulfate de potassium, potasse, acide chlorhydrique, acide sulfurique. Afin de pouvoir comparer les nouveaux résultats à ceux déjà obtenus, j'ai produit l'écoulement des solutions dans le tube de verre qui avait servi antérieurement. Les électrodes impolarisables, construites suivant le procédé qu'a indiqué M. Grumbach ([3]), étaient des fils d'argent recouverts de chlorure d'argent fondu.

Le Tableau suivant donne, pour une différence de pression de $1^{kg}:cm^2$, les valeurs en volts de la force électromotrice de filtration de différentes concentrations.

La concentration est exprimée en équivalents-gramme de l'électrolyte par litre de solution,

Chlorure de potassium.

Concentration équivalente.	0,002	0,005	0,01
$\frac{E}{P}$	0,127	0,071	0,022

Azotate de potassium.

Concentration équivalente.	0,005	0,01	0,02	0,1	0,5	1
$\frac{E}{P}$	0,071	0,029	0,010	0,0011	0,00011	0,000025

([1]) J.-J. Thomson, *Passage de l'électricité à travers les gaz. Traduction française* par R. Fric et A. Faure, p. 290.

([2]) *Comptes rendus*, t. 154, p. 1215 et 1411.

([3]) Grumbach, *Thèse*, Paris.

Sulfate de potassium.

Concentration équivalente.	0,0185	0,042	0,046	0,40
$\frac{E}{P}$	0,0099	0,0044	0,0034	0,00011

Potasse.

Concentration équivalente.	0,0025	0,005	0,01
$\frac{E}{P}$	0,083	0,033	0,0148

Acide chlorhydrique.

Concentration équivalente.	0,005	0,01
$\frac{E}{P}$	0,015	0,0062

Acide sulfurique.

Concentration équivalente.	0,01
$\frac{E}{P}$	0,0066

II. Comme je l'avais fait pour les solutions des sulfates de cuivre ou de zinc ([1]), j'ai mesuré la viscosité et la conductivité de ces solutions et j'ai calculé les valeurs que la théorie d'Helmholtz permet d'attribuer à la différence de potentiel ε au contact du verre et de l'électrolyte.

J'ai obtenu les résultats suivants :

Chlorure de potassium.

Concentration équivalente ...	0,002	0,005	0,01
ε (en volts)	6,4	5,4	3,1

Azotate de potassium.

Concentration équivalente....	0,005	0,01	0,02	0,1	0,5	1
ε (en volts)	5,6	4,3	2,89	1,26	0,52	0,23

Sulfate de potassium.

Concentration équivalente ...	0,0185	0,042	0,046	0,4
ε (en volts)	2,33	2,3	2	0,46

([1]) *Comptes rendus*, t. 154, p. 1411.

Potasse.

Concentration équivalente ...	0,0025	0,005	0,01
ε (en volts)................	5,6	4,6	3,96

Acide chlorhydrique.

Concentration équivalente ...	0,005	0,01
ε (en volts)................	3,39	2,8

Acide sulfurique.

Concentration équivalente ...	0,01
ε (en volts)................	2,49

Pour toutes ces solutions l'électrolyte est à un potentiel supérieur à celui du verre. L'étude de l'azotate de potassium dans des limites de concentration très étendues montre que la différence de potentiel au contact ε décroît constamment quand la concentration de l'électrolyte augmente et ne présente pas de minimum, comme il arrive pour le sulfate de cuivre ou de zinc; si ce minimum existe, il ne se trouverait que pour une concentration supérieure à une molécule-gramme par litre.

Pour les solutions étendues, la différence de potentiel au contact ε est beaucoup plus grande pour les sels de potassium que pour les sels de cuivre, ou de zinc, ainsi que le montre le Tableau suivant :

	Concentrations équivalentes.			
	0,005.	0,008.	0,01.	0,02.
Azotate de potassium (en volts)........	5,6	»	4,3	2,89
Sulfate de cuivre (en volts)............	»	0,51	0,21	0,12

ÉLECTROOPTIQUE. — *Détermination de la durée d'établissement de la biréfringence électrique.* Note de M. C. **Gutton**, présentée par M. Lippmann.

Dans une Note précédente [1] j'ai montré que les variations de la biréfringence électrique des liquides ne suivent pas instantanément celles du champ de force électrique. Lorsque ce dernier n'est établi que pendant un temps très court, la biréfringence n'atteint pas la grandeur qu'elle aurait dans un champ statique.

[1] *Comptes rendus*, t. 156, 1913, p. 387.

J'ai pu, depuis, déterminer quelle est la durée de charge d'un condensateur au-dessous de laquelle le liquide qui baigne les armatures n'atteint pas complètement sa biréfringence normale.

Comme dans les expériences que j'ai déjà décrites, un faisceau de lumière passe successivement entre les armatures de deux condensateurs immergés dans des liquides différents; les lignes de force sont horizontales pour le premier et verticales pour le second. Les armatures sont reliées deux à deux, de sorte que la différence de potentiel est constamment la même pour les deux condensateurs. Ceux-ci sont disposés entre deux prismes de Glazebrook à l'extinction, dont les plans de polarisation sont inclinés à 45° sur l'horizon.

La distance des armatures du second condensateur peut être modifiée à l'aide d'une vis à filet fin qui donne à l'une d'entre elles un mouvement très lent. Les condensateurs étant chargés à l'état statique par une machine de Holtz, on règle d'abord cette distance de telle sorte que les biréfringences des deux liquides se compensent exactement; le prisme analyseur continue alors à éteindre. On relie ensuite les condensateurs à une ligne le long de laquelle on envoie des oscillations de Hertz, de courte longueur d'onde, l'extinction de la lumière par l'analyseur ne subsiste pas. Si, pour la rétablir, il faut diminuer l'écart des armatures de l'un des condensateurs, c'est que la bérifringence du liquide dans lequel il est immergé ne s'est pas établie aussi complètement que celle de l'autre liquide.

En chargeant les condensateurs par des ondes hertziennes de fréquences de plus en plus faibles, on arrive à trouver une fréquence à partir de laquelle la compensation des biréfringences des deux liquides, ayant été établie pour des charges statiques, subsiste pour les charges oscillantes. Les variations d'intensité du champ de force électrique sont alors assez lentes pour que les biréfringences des deux liquides puissent atteindre leurs valeurs normales. La durée de la charge des condensateurs étant égale au temps que les ondes de Hertz mettent à parcourir un quart de longueur d'onde, la mesure de cette longueur d'onde permet d'obtenir la durée d'établissement de la biréfringence pour celui des liquides dont cette biréfringence suit le moins exactement les variations d'intensité de la force électrique.

Les oscillations électriques étaient produites par des oscillateurs du genre de celui de Lecher; les plus petits étaient complètement immergés dans l'huile de vaseline. L'étincelle oscillante, qui jaillit dans l'huile, était obtenue à l'aide d'un transformateur de Tesla. Les ondes de Hertz étaient amenées aux condensateurs par une ligne de 16^m de longueur. Pour mesurer la demi-longueur d'onde, on détachait les fils de la ligne et l'on observait la gaine lumineuse d'aigrettes qui les entourait. Les ondes étaient assez intenses pour que celle-ci rende visible au moins un internœud du système d'ondes stationnaires produit par la réflexion, soit aux extrémités des fils, soit sur un pont qui les réunissait.

Les expériences ont porté sur trois couples de liquides : naphtaline

bromée et sulfure de carbone; sulfure de carbone et toluène; nitrobenzine et naphtaline bromée.

Voici les résultats obtenus lors de la comparaison des biréfringences de la naphtaline bromée et du sulfure de carbone. Les armatures des condensateurs étaient des bandes de laiton de 1^{cm} de largeur. Le condensateur immergé dans la naphtaline bromée avait 6^{cm} de longueur et la distance des armatures était $0^{cm},444$. L'autre condensateur, qui était plongé dans le sulfure de carbone, avait 8^{cm} de longueur; la distance des armatures, lors de l'extinction de la lumière, a été trouvée égale à $0^{cm},295$ lorsque les condensateurs avaient des charges statiques.

Des données précédentes on déduit que la constante de Kerr de la naphtaline bromée est trois fois plus grande que celle du sulfure de carbone.

Lorsque les condensateurs sont chargés par des ondes de Hertz de courte longueur, on doit, pour rétablir l'extinction, diminuer la distance des armatures, ce qui indique que la biréfringence du sulfure de carbone suit, moins exactement que celle de la naphtaline bromée, les variations d'intensité de la force électrique.

Le Tableau suivant indique, pour des ondes hertziennes de diverses demi-longueurs d'onde, le rapport de la diminution de distance des armatures à leur distance totale primitive :

$\frac{\lambda}{2} = 95^{cm}$...	0,085	$\frac{\lambda}{2} = 575^{cm}$...	0,020
225...	0,052	765...	0,008
350...	0,045	850...	0,000

On voit que, pour des oscillations dont la demi-longueur d'onde est 850^{cm}, le réglage effectué pour les charges statiques se conserve; on en déduit que la charge des condensateurs est assez lente pour que la biréfringence du sulfure de carbone s'établisse complètement. La durée de charge étant égale au temps pendant lequel les ondes parcourent un quart de longueur d'onde, il faut, pour que la biréfringence électrique du sulfure de carbone atteigne sa valeur normale, un temps au moins égal à $\frac{4,25}{3 \times 10^8}$ ou $\frac{1,4}{10^8}$ seconde.

Des mesures faites avec d'autres condensateurs ont confirmé ce résultat.

Les expériences sur les autres couples de liquides ont donné, pour le toluène, $\frac{1,7}{10^8}$ seconde et pour la naphtaline bromée $\frac{0,6}{10^8}$ seconde.

Ces durées sont de l'ordre du temps de relaxation de Maxwell, ce qui est

conforme à la théorie émise par Larmor, par MM. Cotton et Mouton, et développée par M. Langevin, et d'après laquelle la biréfringence est le résultat d'une orientation moléculaire.

PHYSIQUE. — *Sur l'entretien mécanique continu des verges vibrantes (diapasons, lames, etc.).* Note de M. **H. Magunna**, présentée par M. Villard.

J'ai réalisé par un procédé mécanique l'entretien du mouvement des verges vibrantes (diapasons, lames, etc.) ou de tout autre corps vibrant suivant la loi pendulaire; dans le cas, par exemple, d'un diapason, je place l'arête vive extérieure de l'une des branches en contact avec un corps inerte enduit de colophane, ce corps inerte se déplaçant d'une façon continue et régulière devant l'arête.

Je réalise cet entretien de trois façons différentes qui ne constituent que des variantes d'exécution du même principe :

1° Par courroies sans fin;
2° Par tambours cylindriques;
3° Par disques plats.

On met en mouvement par un procédé mécanique ou électrique une petite courroie de cuir sans fin, dont la surface est poncée et enduite de colophane.

Le diapason est mis en contact avec la courroie de façon que l'arête de la branche soit bien normale à la direction du mouvement de la courroie et que l'angle de cette branche avec la courroie (angle d'attaque) soit d'environ 70°. La tension de la courroie doit rester faible; on peut, du reste, la régler mécaniquement. L'expérience montre que pour des intervalles de 100^{vd} à 1200^{vd} la même vitesse d'attaque donne un parfait fonctionnement. La pression sur les différents diapasons varie, elle est d'autant plus grande que le diapason est plus court. Cet entretien permet de mettre en vibration simultanément un nombre quelconque de diapasons. Lorsqu'on veut entretenir des diapasons très élevés, par exemple 12000^{vd}, il faut réduire la vitesse d'attaque.

Je peux aussi les entretenir par un tambour évidé en son milieu où se trouve fixé un cylindre de cuir, ou tendre un cuir plat sur un disque. Le nombre de vibrations doubles des verges entretenues mécaniquement par ce procédé est le même que celui des verges en vibration libre, à $\frac{1}{1000}$ de seconde près (procédé de mesure : les battements).

Application à la production de courants ondulatoires. — L'entretien mécanique continu des verges vibrantes m'a permis de réaliser des appareils convertissant le courant continu en courants ondulatoires, appareils

auxquels j'ai donné le nom de *convertisseurs*. Ces appareils sont caractérisés par la séparation complète des fonctions, savoir : *séparation de l'entretien (moteur) de la transformation du courant continu en courants ondulatoires*. A cet effet, par exemple, les diapasons sont munis sur leurs branches de lames atones qui viennent entrer en contact avec une vis réglable. Le montage électrique est celui d'un vibreur de bobine Ruhmkorff. Ce dispositif m'a permis, dans la télégraphie Multiplex, d'avoir des appareils d'un fonctionnement continu et sûr, et, en T.S.F., de mettre sur le primaire d'une bobine d'induction une puissance de 300 watts à la fréquence de 650.

Application à la superposition sans confusion des petites oscillations en télégraphie sans fil. — Dans les *Comptes rendus* du 10 août 1908 et 21 juin 1909, nous avions indiqué, Mercadier et moi, le moyen d'envoyer plusieurs télégrammes simultanés, formés par des signaux produits par des courants alternatifs de périodes différentes avec des appareils imprimeurs rapides :

1° Sur un circuit à deux fils sans communication avec la terre;

2° Sur un seul conducteur télégraphique relié à la terre à ses deux extrémités.

Il était intéressant, au point de vue scientifique et au point de vue pratique, de voir si les mêmes résultats pourraient être obtenus en T.S.F. Sur le primaire d'une bobine d'induction, j'ai monté des diapasons entretenus mécaniquement (sol^3, ut^4, mi^4, sol^4) qu'on pouvait manipuler simultanément. Sur le secondaire de la bobine, un éclateur était réuni à une antenne et à la terre. J'ai pu ainsi, avec mon collaborateur M. Costabel, trier les différentes transmissions sur une antenne réceptrice, avec des monophones à anches libres, accordés sur les différents diapasons.

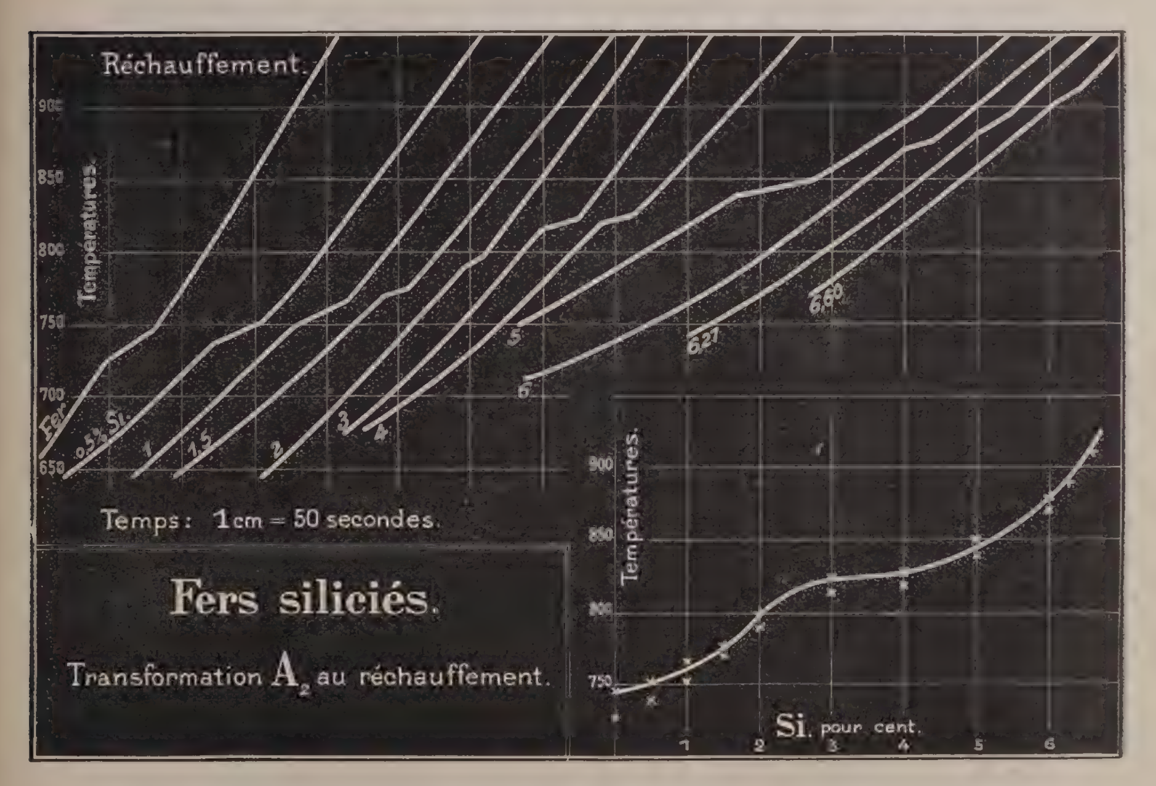
CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les transformations des alliages de fer et de silicium.* Note de M. **Em. Vigouroux**.

L'intérêt que nous prenons à la lecture de la récente Note de MM. Georges Charpy et André Cornu [1], et la tendance à conclure, du fait qu'il avait été signalé par MM. Charpy et Grenet, que le point A_2 ne correspondait à aucune particularité de la courbe de dilatation, *que le point A_2 n'indiquait pas l'existence d'une transformation spéciale et n'était qu'un résidu des trans-*

[1] G. Charpy et A. Cornu, *Comptes rendus*, t. 156, 21 avril 1913, p. 1240.

formations correspondant aux points A_1 *et* A_3, nous autorisent à rapprocher également nos résultats des recherches concordantes d'Osmond, Arnold, Stead, Baker, résultats découlant d'une étude analogue à celle des vitesses de refroidissement, bien qu'elle fût dirigée vers un autre but.

Elle a entraîné notre conviction que c'est le point A_2 dont l'importance



est primordiale, qu'il s'agisse des transformations du fer seul ou de celles qui affectent certaines de ses solutions solides, telles celles formées avec le silicium (¹) dans le cas actuel, les transformations qu'on attribue au point A_3 ne s'étant manifestées ni dans notre échantillon de fer ni dans nos ferro-siliciums, pas plus que celles qu'on pourrait comparer au point A_1, dernier fait qui ne saurait surprendre, le point A_1 n'ayant pas d'existence propre dans le métal, sa présence n'étant que la conséquence de celle du carbone; et c'est pour éluder les transformations provoquées par chacun

(¹) Le professeur Tammann, de Gœttingue, a montré que le fer tient le silicium en solution solide jusqu'à une teneur centésimale bien supérieure à celle du carbone.

des éléments autres que le fer et le silicium, celles bien connues du carbone en particulier, qui ne peuvent être que perturbatrices, que notre expérimentation portait sur des fers siliciés purs.

Un réveil sonnant un coup toutes les dix secondes permettait de noter à chaque battement la température indiquée par un galvanomètre relié à un thermo-élément en contact avec les différents alliages, d'où découlaient leurs courbes respectives de durée de refroidissement ou de réchauffement et partant la courbe propre à la transformation.

Pour le fer pur, dans le cas du réchauffement, la transformation A_2 commence à 726° et finit à 746°. L'addition de silicium ne fait apparaître aucun phénomène comparable à la transformation A_1 des aciers; au contraire A_2 persiste très nettement au refroidissement et au réchauffement; mais comme des retards notables et irréguliers se constatent au refroidissement, nous avons considéré uniquement le réchauffement, auquel se réfèrent nos chiffres et nos courbes.

Contrairement aux résultats de nombreux savants et fait assez nouveau, l'addition de silicium au fer élève immédiatement la température de cette transformation A_2. Dès que le fer a dissous 5 millièmes de silicium, la température du commencement de cette transformation se trouve augmentée de 14°, celle de la fin de 6°. L'augmentation, moins rapide ensuite, devient à peu près nulle vers 3 pour 100, puis reprend avec plus d'intensité pour disparaître au voisinage de 7 pour 100 où nous perdons sa trace [1].

En résumé, la ligne ascendante qui joint les points marquant la fin de la transformation A_2, dans le cas du réchauffement, affecte la forme d'une double inflexion. On conçoit qu'elle puisse contribuer à effacer celle des fers carburés.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réactions chimiques et rayons de courbure.* Note de M. G. Reboul, présentée par M. E. Bouty.

J'ai montré que l'action chimique d'un gaz sur un solide dépend essentiellement de la forme de ce dernier et qu'elle est plus vive aux points où la courbure moyenne est plus grande. Les expériences peuvent être faites,

---

[1] Il est vrai que, dans ce cas comme dans celui du fer pur où le point A_3 nous a échappé, nous regrettons de n'avoir pu disposer d'un enregistreur tel que le galvanomètre double Saladin-Le Chatelier, que nous espérons bien pouvoir utiliser sous peu.

soit à la pression ordinaire, soit aux basses pressions, avec divers gaz et des solides de forme et de nature différente ; la seule condition à remplir est de réaliser une réaction chimique très lente. Aux basses pressions et avec une source émettant des vapeurs lentement, l'effet présente quelques conséquences que je crois intéressant de signaler.

Quand on place dans les conditions expérimentales déjà indiquées ([1]) un solide portant une pointe, l'action se porte sur la pointe dont le métal est attaqué ; celle-ci joue *un rôle de protection* pour tous les points qui sont dans son voisinage. Cet effet de protection se fait sentir, aux basses pressions, jusqu'à plusieurs centimètres et il se manifeste jusqu'à ce que l'épaisseur de sel formé sur le métal de la pointe soit suffisante pour la protéger partiellement et ralentir ainsi l'action chimique en ces points-là.

Il en est de même si l'on place à côté l'un de l'autre, dans la même atmosphère active, deux corps de rayons de courbure très différents, par exemple deux cylindres métalliques. L'action se porte sur le cylindre de petit diamètre, l'autre restant indemne ; le sel formé sur le petit fil joue bientôt un rôle de protection pour ce dernier ; l'action se manifeste alors sur le gros fil, mais bien moins vive que s'il était seul.

Exemples. — Un fil de cuivre de $1^{mm},5$ de diamètre, exposé seul dans l'appareil, à une pression de $0^{mm},20$ et pendant 30 minutes, présente après l'attaque une teinte indigo bleu accusant ainsi une épaisseur de sel de 170 unités.

Un fil identique placé dans les mêmes conditions, dans le voisinage d'un fil de $0^{mm},15$ de diamètre, ne paraît pas attaqué pour des durées d'expositions inférieures à 30 minutes. Au bout de cette durée d'exposition de 30 minutes, il ne présente qu'une teinte brune accusant ainsi une épaisseur de sel inférieure à 109 unités.

En plaçant un fil de cuivre identique, dans les mêmes conditions, mais seul, il prend encore une teinte indigo bleu qui indique la même épaisseur de sel que dans le premier cas.

Le fil de petit diamètre a donc joué un rôle de *protection* vis-à-vis de celui de gros diamètre.

De même une lame de cuivre, dont on a étamé les bords de manière à éviter les perturbations dues aux arêtes de la coupure, exposée pendant 30 minutes à une pression de $0^{mm},4$, présente en son centre une teinte bleue indiquant une épaisseur de 200 unités. Lorsque dans les mêmes conditions elle est surmontée d'un fil de cuivre de $0^{mm},15$, la teinte qu'elle présente est brune, l'épaisseur de sel correspondante est inférieure à 109 unités. Le fil a donc partiellement *protégé* la lame de l'action chimique de l'atmosphère gazeuse.

Tout se passe comme si la substance active était attirée vers les points où

([1]) G. Reboul, *Comptes rendus*, t. 155, p. 1227.

le rayon de courbure est plus faible; ces points protègent leurs voisins et cet effet se fait sentir à une distance d'autant plus grande que la pression est plus basse, à des pressions de $\frac{1}{20}$ de millimètre elle atteint plusieurs centimètres.

Ces résultats peuvent s'expliquer facilement si l'on admet qu'il y a concentration plus grande de l'atmosphère gazeuse aux points où les rayons de courbure principaux sont les plus faibles ([1]), il s'ensuit qu'en ces points l'action chimique sera plus vive; l'absorption du gaz, conséquence de l'action chimique, amènera une diminution de la pression d'équilibre en ces points là, d'où un nouvel appel de gaz qui disparaîtra à son tour. Il y a en quelque sorte distillation de la substance active de l'atmosphère gazeuse sur les points de plus faibles rayons de courbure.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation du baryum.* Note ([2]) de M. **Camille Matignon**, présentée par M. H. Le Chatelier.

M. Güntz, auquel on doit tant de beaux travaux de Chimie minérale, a donné une excellente méthode de préparation de baryum, fondée sur la réduction de son oxyde par l'aluminium ([3])

$$BaO + \frac{2}{3}Al^2 = \frac{1}{3}Al^2O^3 + Ba.$$

La réaction exothermique est encore facilitée par la volatilité du baryum.

En m'appuyant sur les idées exposées sommairement dans une précédente Note ([4]), il m'a paru que le silicium devait pouvoir effectuer la même réduction, malgré l'écart énorme de 35^{cal} entre les chaleurs de formation des deux oxydes, baryte et silice, rapportées à 1^{at} d'oxygène.

En effet, si l'on opère, en présence d'un excès de baryte, la silice formée s'unira avec la baryte pour former un silicate de baryte avec un dégagement de chaleur notable. M. Le Chatelier ([5]) a donné $33^{cal},1$ pour la chaleur de formation du silicate de chaux, SiO^2CaO, à partir de ses

---

([1]) G. Reboul, *Comptes rendus*, avril 1913.
([2]) Présentée dans la séance du 28 avril 1913.
([3]) *Comptes rendus*, t. **143**, 1906, p. 339.
([4]) *Comptes rendus*, t. **156**, 1913, p. 1157.
([5]) *Comptes rendus*, t. **120**, 1895, p. 625.

oxydes générateurs. La baryte, dont la basicité est au moins égale à celle de la chaux, ne dégagera pas moins de chaleur dans les mêmes conditions. Admettons pour la baryte le même nombre que la chaux, soit 33^{cal} par molécule de silice, c'est-à-dire $16^{cal},5$ par atome d'oxygène substitué, l'écart précédent de 35^{cal} se trouve ainsi réduit à $18^{cal},5$.

$$\frac{3}{2}BaO + \frac{1}{2}Si = \frac{1}{2}SiO^2BaO + Ba - 18^{cal},5.$$

Si l'on tient compte de la stabilité des constituants du système, de la non-volatilité de la baryte, du silicium, du silicate de baryte, opposée à la volatilité du métal à des températures voisines de 1200°, on arrive à cette conclusion que la réaction doit être possible.

Effectivement, si l'on mélange intimement du silicium et de la baryte anhydre dans les proportions théoriques de 3 BaO par atome de silicium, on constate que la réaction s'effectue régulièrement à 1200°, le silicium prenant la place d'une quantité équivalente de baryum.

On réalise la réaction en plaçant des pastilles du mélange précédent dans un tube d'acier fermé à un bout et chauffé dans un tube de porcelaine dans lequel on fait et maintient le vide pendant toute l'opération. Le métal distille et vient se condenser dans l'intérieur du tube d'acier, dans une région moins chauffée. Dans un premier essai, effectué sans précautions spéciales, j'ai obtenu un métal dosant 98,5 pour 100 de baryum.

La préparation réussit également bien avec le silicium amorphe pur, dont l'état de division paraît *a priori* favorable, et avec les siliciums et ferro siliciums riches, qui sont aujourd'hui, grâce aux recherches scientifiques poursuivies dans les laboratoires techniques, des produits courants à bon marché usités pour la préparation industrielle de l'hydrogène.

J'ai opéré, par exemple, avec un silicium d'origine allemande, préparé sans doute d'après le procédé de Bernhard Scheid et dosant :

Si	94
SiO^2	0,6
Fe	3

avec un ferro silicium de Girod, dosant 95 pour 100 de silicium et un autre ferro de même origine à 90 pour 100. Ce dernier produit, cassant, facilement pulvérisable, d'une fabrication courante, convient très bien pour l'opération.

Si l'on tient compte que le ferro à 95 pour 100 de silicium est plus coûteux et plus difficile à obtenir à cause de la volatilité de l'élément au four électrique, que d'autre part ce ferro à haute teneur s'est vendu pendant quelque temps à raison de 500^{fr} la tonne, on peut certainement

admettre pour le prix de revient du ferro à 90 pour 100 une somme inférieure à $0^{fr},50$ par kilogramme de silicium effectif, susceptible de mettre en liberté près de 10^{kg} de baryum. La préparation se ramène à un chauffage qu'il faut produire électriquement pour sa bonne régularisation, mais qui, effectué dans l'usine productrice du ferro silicium, avec de l'énergie électrique à bon marché, ne sera pas coûteux. Il apparaît donc que cette méthode de préparation du baryum est susceptible de fournir le baryum à bon marché et d'en faire, si les besoins l'exigent, un métal tout à fait industriel.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des réducteurs sur les chloraloses.* Note de MM. **M. Hanriot** et **A. Kling**, présentée par M. Armand Gautier.

Dans des Notes antérieures (*Comptes rendus*, t. 152, p. 1398 et p. 1596) nous avons montré que les divers chloraloses chauffés avec de l'ammoniaque alcoolique étaient réduits et que l'un des atomes de chlore était remplacé par de l'hydrogène. Il était intéressant de voir si d'autres réducteurs pouvaient présenter une réaction analogue, attendu que, d'ordinaire, les atomes de chlore du groupe CCl^3 résistent ou s'éliminent tous trois ensemble, le départ de l'un d'eux entraînant celui des autres.

Dans la présente Note nous établissons non seulement que la plupart des réducteurs peuvent remplacer dans les chloraloses 1 atome de chlore par 1 atome d'hydrogène, mais que certains peuvent même en enlever un second en donnant une série de corps qui seront les *bidéchlorochloraloses ;* enfin, par l'action du sodium sur les chloraloses dissous dans l'ammoniac liquide, on peut enlever le dernier atome de chlore, mais dans ce cas, les corps que nous avons obtenus ont été incristallisables et n'ont pu être isolés à l'état de pureté.

Action de l'amalgame d'aluminium. — L'aluminium, activé par une solution faible d'un sel de mercure enlève 1^{at} de chlore à la molécule des chloraloses. A chaud ou à froid, en milieu neutre ou acide, son action reste la même; nous verrons plus loin qu'en milieu alcalin l'attaque peut être plus profonde.

α-chloralose. — On en dissout 10^g dans 1 litre d'eau, et on laisse agir l'amalgame d'aluminium pendant 48 heures en ayant soin d'ajouter de temps à autre un peu d'acide sulfurique pour redissoudre l'alumine qui se précipite ; on suit la marche de

l'opération en dosant l'acide chlorhydrique mis en liberté. Quand la réaction est terminée on filtre la solution acide, on la rend franchement alcaline par l'ammoniaque, on recueille l'alumine sur une chausse, on la lave aussi complètement que possible et l'on évapore à sec le liquide filtré ainsi que les eaux de lavage, on reprend enfin par l'alcool qui dissout le déchlorochloralose formé. Le corps a été identifié avec celui obtenu dans l'action de NH^3 sur le chloralose par sa composition ($Cl = 25,19$), son point de fusion et son pouvoir rotatoire.

β-chloralose. — On opère comme ci-dessus; toutefois, comme le dérivé para est presque insoluble dans l'eau, on emploie, pour 10^g de *p*-chloralose, 500^{cm^3} d'alcool et 250^{cm^3} d'eau, et l'on chauffe à 50°. Le produit obtenu est purifié comme il est dit plus haut. Il fond à 154°-155° et contient 25,46 pour 100 de chlore.

Il a été identifié avec celui obtenu par l'action de NH^3 sur le chloralose par son produit d'oxydation au moyen de l'acide nitrique, que l'on convertit par l'ammoniaque en amide fusible à 161°.

L'hydrate d'hydrazine le transforme en hydrazide, aiguilles blanches fusibles à 192°.

Monodéchlorogalactochloralose. — L'amalgame d'aluminium réagit bien sur le galactochloral. Le produit obtenu fond à 130° et contient 24,5 pour 100 de chlore; son dérivé benzoylé fond à 146°, il est donc identique avec celui obtenu par l'action de l'ammoniaque sur le galactochloral.

Le zinc attaque à peine les chloraloses en milieu légèrement acide; avec le couple zinc-cuivre, l'attaque se produit mieux, les produits de la réaction sont les mêmes qu'avec l'amalgame d'aluminium.

Action de l'amalgame de sodium à 3 pour 100. — En milieu acide, l'amalgame de sodium donne la même réaction que le précédent, mais en outre enlève, bien que difficilement, un deuxième atome de chlore; en milieu alcalin, c'est cette dernière réaction qui prédomine, on l'obtient en partant soit du chloralose lui-même, soit du produit monodéchloré. La réduction doit se faire en milieu hydroalcoolique, en saturant de temps en temps l'excès d'alcali par un peu d'acide sulfurique. Fréquemment on dose l'acide chlorhydrique mis en liberté, et l'on s'arrête quand les deux tiers du chlore initial ont été ainsi solubilisés; on sature alors aussi exactement que possible par l'acide sulfurique, on neutralise l'excès de celui-ci par du CO^3Ca, on évapore à sec au bain-marie, on reprend par l'alcool bouillant qui dissout le produit formé, qu'on purifie par des recristallisations dans l'eau.

Bidéchloro-α-chloralose $C^8H^{13}ClO^6$. — Ce corps fond à 168°, est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'alcool éthéré; il a donné à l'analyse :

	C	H	Cl
	= 40,08	= 5,58	= 14,6
Théorie...	39,90	5,39	14,90

Son pouvoir rotatoire est à peine sensible. L'amalgame de sodium ne lui enlève plus de chlore. Il n'a pu en être obtenu d'éther défini.

Bidéchloro-β-chloralose. — Ce corps est très analogue au précédent; il fond à 166°; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, il n'a pas de pouvoir rotatoire. Son dérivé bibenzoylé cristallise en aiguilles fusibles à 149°.

Oxydation des bidéchlorochloraloses. — Les propriétés des bidéchlorochloraloses α et β étant presque identiques, il y avait lieu de se demander si l'arrachement du chlore n'avait pas détruit l'isomérie, d'ordre stéréochimique, qui existe entre les séries α et β. Nous avons soumis ces deux corps à l'oxydation pour tâcher de les différencier.

5^g du dérivé β sont chauffés au bain-marie avec 15^g d'acide nitrique étendu ($d = 1,15$). Il se dégage CO^2 et NO; on évapore à sec. Le produit n'ayant pu être obtenu cristallisé, on le redissout dans l'eau bouillante et on le sature par l'hydrate d'hydrazine. Par refroidissement, il se sépare de belles aiguilles blanches qu'on fait recristalliser dans l'éther acétique (point de fusion = 170°). Elles ont donné à l'analyse (pour 100) :

	C = 35,20;	H = 4,61;	N = 11,74;	Cl = 14,87
$C^7H^7O^5ClN^2H^4$ veut :	C = 35,41;	H = 4,73;	N = 11,61;	Cl = 14,66

Le sel ammoniacal correspondant est soluble.

L'oxydation de l'α-bidéchlorochloralose, tentée par les moyens les plus divers, a toujours brisé la molécule; nous n'avons pu isoler que de l'acide saccharique et de l'acide oxalique.

Essais d'enlèvement du troisième atome de chlore. — Le sodium dissous dans l'ammoniac liquide enlève aux chloraloses leurs 3^{at} de chlore; le produit de la réaction est complexe et semble amener la destruction du noyau chloralosique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses dans le groupe des indigoïdes.* Note de MM. A. **Wahl** et P. **Bagard**, présentée par M. A. Haller.

Après avoir indiqué les raisons qui nous avaient permis de prévoir l'aptitude réactionnelle de l'oxindol, nous en apportions dès 1909 [1] la confir-

---

(1) *Comptes rendus*, t. 148, 1909, p. 716 et t. 149, 1909, p. 132.

mation expérimentale dans le fait de la formation d'isoindogénides, d'isoindigotine et d'indirubine par condensation de l'oxindol avec les aldéhydes cycliques, l'isatine ou son chlorure.

Nous avons appliqué, depuis, ces deux dernières réactions aux dérivés substitués de l'isatine, ce qui nous a conduits d'une part aux isoindigotines dissymétriquement substituées, et de l'autre à des indirubines qui sont isomères de celles préparées par les procédés habituels.

I. *Oxindol et isatines.* — La condensation s'effectue, comme nous l'avons décrit, en milieu acétique, en présence d'une faible quantité de HCl. Dans le cas de l'isatine elle-même le rendement atteint 90 pour 100 de la théorie, mais si l'on vient à modifier les conditions, les résultats sont très différents. Ainsi, en milieu alcoolique, sous l'influence de C^2H^5ONa ou d'un alcali caustique, on obtient des produits incolores dont l'étude n'est pas terminée; en solution dans l'acide sulfurique concentré, la condensation s'accompagne d'une sulfonation et fournit l'acide *isoindigotine disulfonique*.

Ce dérivé sulfoné se prépare plus aisément de la manière suivante : on dissout une partie d'isoindigotine dans 30 à 40 parties de H^2SO^4 concentré, et chauffé au bain-marie, la solution rouge carmin devient peu à peu orangée, au bout de 1 heure on verse dans l'eau et l'on isole, à la manière habituelle, le sel de sodium.

L'*isoindigotine disulfonate de sodium* cristallise dans l'alcool étendu en feuillets bruns dont la composition répond à la formule

$$C^{16}H^8N^2O^2(SO^3Na)^2 + 2H^2O;$$

séché dans le vide à 100°, il devient anhydre. Il se dissout dans l'eau avec une coloration orangé rouge sensiblement identique à celle des solutions du produit non sulfoné ; c'est un colorant acide teignant la laine en nuances orangé rougeâtre.

Nous avons caractérisé l'acide disulfonique par quelques autres sels obtenus par double décomposition avec le sel de sodium :

Sel de calcium, cristallise en petites aiguilles rouges, renfermant $5H^2O$ qu'elles perdent à 100° dans le vide.

Sel de baryum, poudre rouge amorphe, insoluble dans l'eau.

Sel d'argent, aiguilles rouges, solubles dans l'eau bouillante, renfermant $2H^2O$.

Sel de nickel. — Cristaux rouge brun peu solubles dans l'eau, renfer-

ment sensiblement $5H^2O$ qu'ils perdent à 100° dans le vide. En décomposant le sel de Ba par la quantité calculée de H^2SO^4, on obtient l'acide libre qui est très soluble dans l'eau, l'alcool, etc.; traité par l'ammoniaque, il donne un sel ammoniacal également très soluble.

Il en résulte que la sulfonation de l'isoindigo fournit dans ces conditions un acide disulfonique analogue au carmin d'indigo et qu'on peut désigner sous le nom de *carmin d'isoindigo*.

Si, dans la réaction qui fournit l'isoindigo, on remplace l'isatine par ses dérivés substitués, on obtient, avec la même facilité, des isoindigos dissymétriquement substitués :

$$C^6H^4\underset{NH}{\overset{CH^2}{\langle\;\rangle}}CO + CO\underset{NH}{\overset{CO}{\langle\;\rangle}}C^6H^3(X) = H^2O + C^6H^4\underset{NH}{\overset{C}{\langle\;\rangle}}CO\;\;CO\underset{NH}{\overset{C}{\langle\;\rangle}}C^6H^3(X).$$

(les deux atomes C supérieurs du second membre étant reliés par une double liaison : C══C)

Nous avons condensé ainsi l'oxindol avec la monobromo-5-isatine, la dibromo-5.7-isatine, la méthyl-5-isatine et la nitro-5-isatine.

La *monobromoisoindigotine*, la *dibromoisoindigotine*, la *méthylisoindigotine*, la *nitroisoindigotine* ainsi obtenues sont des composés cristallisés dont les propriétés se rapprochent de celle de l'isoindigotine et qui seront décrits dans un autre Recueil.

II. *Oxindol et chlorures d'isatines.* — Le chlorure d'isatine réagit en milieu benzénique sur l'oxindol pour donner l'indirubine, identique à celle obtenue en condensant, d'après Baeyer, l'indoxyle avec l'isatine [1]. Si l'on remplace le chlorure d'isatine par les chlorures des isatines substituées, la réaction fournit des indirubines substituées (I) différentes de celles que donnerait la réaction de Baeyer (II). Les formules suivantes rendent compte de cette isomérie.

$$\text{(I)}\quad C^6H^4\underset{NH}{\overset{CH^2}{\langle\;\rangle}}CO + Cl-C\underset{N}{\overset{CO}{\langle\;\rangle}}C^6H^3X = HCl + C^6H^4\underset{NH}{\overset{C}{\langle\;\rangle}}CO = C\underset{NH}{\overset{CO}{\langle\;\rangle}}C^6H^3X,$$

$$\text{(II)}\quad C^6H^4\underset{NH}{\overset{CO}{\langle\;\rangle}}CH^2 + CO\underset{NH}{\overset{CO}{\langle\;\rangle}}C^6H^3X = H^2O + C^6H^4\underset{NH}{\overset{CO}{\langle\;\rangle}}C = \underset{NH}{\overset{C}{CO\langle\;\rangle}}C^6H^3X.$$

[1] WAHL et BAGARD, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. VII, 1910, p. 1090.

Nous avons pu montrer, en effet, que la monobromoindirubine obtenue à partir de l'oxindol, se distingue de celle préparée avec l'indoxyle, par sa solubilité et sa forme cristalline (1). En étendant notre réaction aux chlorures de dibromoisatine et de nitroisatine, nous avons préparé des indirubines isomères de celles qui sont déjà connues; le chlorure de méthylisatine fournit une *méthylindirubine* qui doit être identique avec celle décrite dans le brevet D.R.P. 108128 de la B.A.S.F. et obtenue par la condensation de l'isatine avec le *p*-méthylindoxyle ou l'acide *p*-méthylindoxylique (2).

Ces nouvelles indirubines sont des colorants violacés, la nuance de leurs solutions ne diffère pas sensiblement de celle de l'indirubine elle-même; elles se dissolvent dans l'hydrosulfite alcalin en donnant des cuves jaunes. Les dérivés monosubstitués ne présentent pas beaucoup d'affinité pour la fibre qu'ils teignent en nuance lilas, peu corsée; la nitroindirubine teint en noir violacé par suite, sans doute, de la réduction du groupe nitré par l'hydrosulfite.

Seule, la dibromoindirubine fournit des teintures violettes nourries; elle est isomère avec le colorant qui résulte de la condensation de la dibromoisatine avec l'acide indoxylique, revendiqué par la Société pour l'Industrie chimique de Bâle, dans son brevet D.R.P. 203437, et étudié récemment par M. Friedlænder (3).

Au point de vue de la nuance et de la solidité, ces deux isomères ne présentent pas de différence appréciable.

Ces indirubines substituées pourraient également s'obtenir en condensant l'isatine avec les dérivés substitués de l'acide indoxylique, mais ces derniers, sauf l'acide *p*-méthylé, sont restés d'une préparation très difficile; c'est pourquoi elles sont demeurées inconnues jusqu'ici.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation du tétraiodure de carbone.* Note de M. **Marcel Lantenois**, présentée par M. C. Moureu.

Dans le but de préciser les propriétés essentielles du tétraiodure de carbone, nous avons repris l'étude des procédés de préparation indiqués jusqu'ici.

(1) Wahl et Bagard, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. IX, 1911, p. 56.

(2) Friedlænder, *Fortschritte der Teerfarbenfabrikation*, t. V, p. 398.

(3) Friedlænder, Bruckner et Deutsch, *Liebig's Annalen*, t. CCCLXXXVIII, 1912, p. 23.

Le premier en date, le procédé Gustavson (¹), utilise l'action de l'iodure d'aluminium sur le tétrachlorure de carbone; mais les manipulations qu'il nécessite sont longues et d'autant plus délicates qu'elles doivent être effectuées à l'abri de toute trace d'air. De plus, l'emploi du sulfure de carbone présente l'inconvénient de donner des solutions de tétraiodure altérables, même lorsque l'on opère dans un gaz inerte; il y a formation de composés iodosulfocarbonés qui souillent l'iodure de carbone obtenu; aucun dissolvant, cependant, ne nous a paru susceptible d'être substitué au sulfure de carbone qui seul dissout l'iodure d'aluminium en assez forte proportion.

Henri Moissan a conseillé, en 1891 (²), l'action de l'iodure de bore sur le tétrachlorure de carbone, mais ce procédé est peu pratique, l'iodure de bore étant luimême d'une préparation pénible.

En étudiant l'action iodurante de l'iodure de calcium sur diverses combinaisons organiques chlorées, Spindler a montré (³) que le tétrachlorure de carbone donnait, à 75°, après chauffage poursuivi 5 jours en tube scellé dans le vide, un rendement de 14,4 pour 100 en tétraiodure de carbone. Nous avons repris cette réaction et recherché si elle était susceptible d'être étendue à d'autres iodures métalliques.

Une étude systématique des rendements obtenus à diverses températures, et avec des iodures diversement hydratés, nous a montré que la formation du tétraiodure de carbone était en rapport intime avec l'état physique des substances réagissantes. La température extrême, qu'il ne faut point dépasser dans ces essais pour ne pas altérer l'iodure de carbone, est 90°-92°. Un iodure métallique réagira d'autant mieux sur le tétrachlorure de carbone que son point de fusion sera légèrement supérieur à cette température. Nous avons pu ainsi obtenir, par un chauffage de 5 jours à 75°, un rendement de 53,6 pour 100, avec de l'iodure de calcium d'une hydratation correspondant à 2^{mol} d'eau.

Nous préférons cependant, pour la préparation du tétraiodure de carbone, l'emploi de l'iodure de lithium qui nous a fourni d'une façon constante un produit très pur.

Nous avons reconnu que l'iodure de lithium à employer est celui qui renferme de 15 à 20 pour 100 d'eau (environ $1^{mol},5\,H^2O$). Il donne des rendements de 33 pour 100 après 5 jours de chauffage à 90-92°. L'opération doit être effectuée en tube scellé dans le vide, en présence d'un excès de tétrachlorure de carbone; après élimination de cet excès, les produits de la réaction sont repris par l'eau et l'iodure de carbone est recueilli, lavé et séché.

Les iodures de magnésium et de zinc hydratés donnent bien eux aussi du tétraiodure, mais la facilité avec laquelle ils s'hydrolysent est telle que l'iodure de carbone

(¹) Gustavson, *Comptes rendus*, t. **78**, 1874, p. 1126.

(²) Moissan, *Comptes rendus*, t. **113**, 1891, p. 19.

(³) Spindler, *Liebig's Annalen*, t. **231**, 1885, p. 264.

est rapidement transformé en iodoforme par l'acide iodhydrique qui prend naissance.

Enfin, nous avons effectué une étude critique du procédé de préparation indiqué par Robineau et Rollin en 1894 (¹); ce procédé est basé sur l'action de l'hypochlorite concentré en milieu très alcalin sur l'iodoforme.

La transformation s'effectue progressivement à la température de 40°-50°; mais il est préférable de provoquer une réaction instantanée en chauffant à 80°-90° une solution très alcaline d'iodure de potassium et ajoutant une faible proportion d'acétone, puis de l'hypochlorite concentré. Nous avons reconnu que cette dernière technique donnait immédiatement du tétraiodure renfermant seulement 10 pour 100 environ d'iodoforme. Nous avons effectué l'étude de la purification de ces produits : Robineau et Rollin avaient conseillé la cristallisation dans le chloroforme, mais l'iodoforme est entraîné et le tétraiodure en renferme toujours des traces qui modifient ses propriétés et nuisent à sa conservation.

L'emploi combiné de l'éther de pétrole et de la benzine nous a donné d'excellents résultats; l'éther de pétrole léger ne dissout en effet à l'ébullition qu'une proportion très faible de tétraiodure et entraîne tout l'iodoforme; une dernière cristallisation dans la benzine donne un produit très pur.

Nous avons pu, en utilisant ce procédé ainsi modifié, obtenir d'une façon constante de l'iodure de carbone d'une pureté absolue.

Le tétraiodure de carbone pur se présente sous forme d'octaèdres d'une belle couleur rouge rubis. Il possède une faible odeur très particulière et non désagréable. La densité indiquée par Gustavson était de 4,32 à 20°,2; nos déterminations nous ont donné comme moyenne à 0° le chiffre de 4,50. Les meilleurs dissolvants sont le sulfure de carbone, la benzine et l'acétone. C'est ainsi que la solution benzénique saturée à l'ébullition renferme 15^{g},99 pour 100 de tétraiodure; à 16°, elle en contient 9,32 pour 100.

MINÉRALOGIE. — *Sur les figures de déshydratation*. Note de M. C. Gaudefroy, présentée par M. Wallerant.

Il est généralement admis que la déshydratation des cristaux se manifeste par des taches efflorescentes et opaques. Aucun cas de déshydratation

(¹) Robineau et Rollin, *Monit. scient.*, 4e série t. VIII, 1894, p. 341.

transparente n'a été signalé, à ma connaissance, si ce n'est celui qu'a trouvé M. Gaubert ([1]) en chauffant le gypse dans la glycérine. Pourtant ce mode est très fréquent et j'ai pu constater que la plupart des figures de déshydratation étudiées par Carl Pape ([2]) et Eug. Blasius ([3]) présentent une première phase transparente dont il reste des traces sur les figures effleuries. Cette particularité, difficile à remarquer directement, est mise en évidence par l'étude des figures au microscope polarisant.

Lorsqu'on met un cristal à l'extinction entre nicols croisés, les figures de déshydratation apparaissent généralement lumineuses comme des lamelles cristallines biréfringentes extrêmement minces, orientées d'une façon quelconque. Pourtant elles ne restent pas transparentes. A mesure que les bords de la tache progressent, la partie centrale se fissure en devenant plus épaisse, les fragments se déplacent et produisent ainsi l'efflorescence opaque. Mais la bordure reste lumineuse.

La déshydratation semble bien être alors un cas de transformation cristalline, et l'attention se porte sur la surface de contact entre le cristal qui se transforme ou cristal primaire et le cristal résultant ou cristal secondaire.

Parfois la limite commune est imposée par le cristal secondaire : celui-ci s'accroît par les mêmes faces qu'en solution. Ce cas se présente pour les sulfates O 7 de la série magnésienne obtenus en solution acide.

Mais le cas contraire se produit aussi. Alors la surface de contact est un polyèdre dont les faces sont parallèles à celles du cristal primaire. J'ai obtenu de telles figures sur les cristaux d'un certain nombre de sels, particulièrement les sulfates O 7, M 7, T 5 de la série magnésienne.

Je prendrai comme exemple le sulfate de cuivre. Blasius ([3]) a déjà signalé qu'en mettant les cristaux de sulfate de cuivre T 5 dans l'alcool absolu vers 50° pendant quelques heures, on obtient des figures anguleuses, régulières sur certaines faces, mauvaises sur d'autres. J'en ai obtenu de très régulières sur toutes les faces en mettant les cristaux pendant quelques instants dans l'alcool bouillant. Elles sont transparentes et biréfringentes, et s'effleurissent d'ailleurs bientôt. On obtient des figures analogues ayant plusieurs millimètres de longueur, mais très effleuries en élevant la température de l'alcool à 100°.

Chose remarquable, une même figure n'est pas formée dans toute son étendue d'une seule plaque cristalline, mais de plusieurs juxtaposées et

---

([1]) *Bull. Soc. Min.*, t. XXIV, 1901, p. 476.

([2]) *Pogg. Ann.*, t. CXXIV, CXXV, CXXXV, CXXXVIII, 1865-1868.

([3]) *Zeits. f. Kryst.*, t. X, 1885, p. 221.

différemment orientées, et néanmoins une limite commune unifie tous ces cristaux et les côtés restent bien rectilignes.

Ces figures ne sauraient être attribuées aux irrégularités accidentelles du cristal primaire, car, en quelque point d'une face qu'elles prennent naissance, elles s'accroissent dans toutes les directions en conservant la même forme.

Sur une même face, toutes les figures sont des polygones semblables et semblablement orientés; sur deux faces opposées, des polygones symétriques par rapport au centre; sur des faces différentes, des polygones différents, conformément à la symétrie du cristal primaire.

Lorsqu'une figure naît sur le bord d'une face, elle s'étend bientôt jusque sur la face voisine, et chaque moitié ressemble aux autres figures de la face correspondante. Cette remarque permet d'établir une relation simple entre les figures qu'on obtient sur les différentes faces. Les plaques minces qu'elles limitent sont des polyèdres cristallographiquement identiques ayant pour faces m, t, g^1, $b^{\frac{1}{2}}$, $i^{\frac{1}{2}}$ [1]. Ces polyèdres sont donc tricliniques comme le cristal primaire, mais moins riches en faces.

Comme vérification de cette hypothèse, les figures obtenues sur une surface quelconque doivent être semblables à l'intersection de ce polyèdre avec la surface considérée. On observe en effet, sur les faces de cassure conchoïdales, des polygones curvilignes qui ont cette propriété.

La déshydratation produit donc ici une pseudomorphose partielle dans laquelle le polyèdre de transformation, indépendant des cristaux secondaires qu'il contient, imite le cristal primaire aux dépens duquel il s'accroît.

BOTANIQUE APPLIQUÉE. — *Sur l'origine botanique des bois commerciaux du Gabon.* Note [2] de M. **Aug. Chevalier**, présentée par M. Edmond Perrier.

L'exploitation des bois du Gabon pour la vente en Europe a pris en quelques années un grand développement. Ce commerce existait déjà à Libreville en 1850 (H. Hecquard), mais en 1896 l'exportation totale des

(1) D'après la notation de Mallard et Termier : *Recueil des données cristallographiques et physiques*, 1905, p. 50.

(2) Présentée dans la séance du 28 avril 1913.

bois de cette colonie n'était encore que de 3679 tonnes. Ce chiffre passait à 32226 tonnes en 1906 pour atteindre 108242 tonnes en 1911 (statistiques du Ministère des Colonies).

Sauf pour ce qui concerne l'Okoumé, dont l'origine botanique a été fixée en 1896 par L. Pierre à l'aide de spécimens d'herbier recueillis par le R. P. Klaine, les renseignements sur les bois exportés du Gabon étaient encore dans ces derniers temps ou inexistants ou erronés. L'étude des matériaux recueillis récemment par nous et par M. F. Fleury, secrétaire de la Mission permanente d'Agriculture coloniale, nous permet de combler cette lacune.

Sur 108000 tonnes exportées en 1911, 91,471 tonnes, soit plus des $\frac{9}{10}$, figurent dans les statistiques sous le nom d'Okoumé. Le vrai Okoumé provient de l'*Aucoumea Klaineana* Pierre, de la famille des Burseracées, mais les exploitants glissent souvent dans les lots de bois exportés d'autres troncs d'arbres, et notamment des billes de fromager (*Eriodendron*) qui en déprécient beaucoup la valeur, car ces bois n'ont pas les mêmes propriétés. On sait que le bois d'Okoumé se vend surtout en Allemagne et est employé principalement pour la fabrication des boîtes à cigares.

L'*Aucoumea* est répandu le long de la côte de l'Afrique équatoriale depuis la Guinée espagnole jusqu'à l'embouchure du Congo, mais il ne paraît pas pénétrer loin dans l'intérieur. Nous ne l'avons observé ni au moyen Congo français, ni au moyen Congo belge, mais nous avons constaté sa fréquence au Mayumbe belge, où il n'avait pas été signalé.

Au Gabon, les peuplements sont parfois assez denses et se rencontrent aussi bien dans la forêt de formation secondaire que dans la forêt primitive. D'autres grands arbres de la même famille appartenant à des espèces des genres *Pachylobus* et *Canarium*, communs dans la forêt de l'Afrique équatoriale, fournissent un bois analogue, mais ils ne sont pas exploités.

Le *Bois corail* (bois rouge du Gabon) Padouk africain, s'exportait autrefois en assez grande quantité comme bois de teinture pour remplacer le bois de Campêche. Actuellement, on ne trouve plus des débouchés que pour quelques centaines de tonnes par an, mais l'espèce productrice est encore commune au Gabon et au Cameroun. Cette espèce est le *Pterocarpus Soyauxii* Taub.

Nous avons pu nous en assurer en identifiant les rameaux d'arbres abattus sous nos yeux avec le type même de Taubert qui provenait du reste du Gabon. C'est un arbre de grande taille dont le tronc peut dépasser 1^{m} de diamètre. Lorsque le diamètre excède 40^{cm}, le duramen durcit et vire au rouge sang. L'aubier et le cœur des jeunes arbres est blanc et sans valeur.

L'*ébène du Gabon* est connu depuis plus d'un demi-siècle sur les marchés d'Europe; aussi il s'est raréfié près de la côte. La quantité exportée en 1911 par toute la colonie était seulement de 500 tonnes; ce chiffre s'accroîtra lorsque le commerce s'avan-

cera dans l'intérieur de la forêt, car l'ébène du Gabon est un très beau bois, d'un noir franc se polissant parfaitement et ayant des débouchés certains.

L'essence qui fournit ce bois est une Ébénacée, le *Diospyros Evila* Pierre (Mss. in Herb. Mus. Paris), espèce encore imparfaitement connue, nous paraissant très voisine du *Diospyros flavescens* Gürke du Cameroun et qu'il faudra peut-être lui identifier lorsque les fleurs de la première espèce encore inconnues auront été observées. Le bois des jeunes arbres est entièrement blanc et ce n'est que lorsque leur diamètre atteint 30^{cm} à 40^{cm} que le cœur devient noir.

L'*acajou du Gabon* donne lieu au commerce le plus important après celui du bois d'Okoumé. En 1911 il en a été exporté 4891 tonnes. Ce bois est fourni par de très grands arbres de la famille des Méliacées. Au Gabon, les espèces productrices sont connues des indigènes sous les noms d'*Amanguila* (pahouin) et appartiennent au genre *Khaya*, dont une espèce, *K. Klainei* Pierre, est très voisine et peut-être même identique (d'après Pellegrin) au *K. ivorensis* A. Chev., producteur de la plus grande partie de l'acajou de la Côte d'Ivoire. Les autres espèces que nous avons recueillies au Gabon et vu exploiter n'ont encore pu être identifiées, faute de matériaux en fleurs; elles nous ont paru se rapprocher des *K. grandis* Sprague de la Nigeria du Sud et *K. anthoteca* C. DC. de l'Angola et elles devront probablement leur être identifiées par la suite.

L'acajou du Gabon n'est pas apprécié sur les marchés d'Europe comme il le mérite, la plupart des exploitants ne le présentant pas en lots bien choisis et bien uniformes.

Du reste, outre les bois signalés ci-dessus, il existe dans la forêt du Gabon, ainsi que nous le montrerons dans une prochaine étude, d'autres espèces d'arbres inconnus des colons et complètement inexploités, qui ont une valeur égale ou même supérieure à ceux dont on tire déjà parti. Nous avons notamment reconnu la présence d'espèces produisant des acajous qui, de l'avis des experts compétents, sont susceptibles de rivaliser avec les plus belles sortes de Honduras et de Cuba.

BOTANIQUE. — *Sur la question de la propagation des rouilles chez les Graminées.* Note de M. J. **Beauverie**, présentée par M. Gaston Bonnier.

Nous avons été amené, au cours de recherches sur la propagation des rouilles, à faire une première série d'observations que nous croyons devoir publier, bien qu'encore incomplètes; elles ont trait à la présence relativement fréquente d'organes conservateurs ou reproducteurs de rouille dans

l'intérieur même des semences de Graminées. Ces observations ont été faites à Beynost (Aïn), dans les environs de Lyon.

Ayant été frappé par la nuance brune de certains épis dans un champ de blé, vers le milieu de juin 1912, nous recueillîmes quelques-uns de ces épis pour les mettre en liquides fixateurs. L'examen que nous fîmes plus tard, à l'aide de coupes minces, nous permit de reconnaître facilement, dans le tissu parenchymateux du sillon, de nombreux sores à urédospores et à téleutospores ainsi que l'existence de mycélium en continuité avec les stroma de ces sores. Ce mycélium est nettement intercellulaire, envahissant cependant quelquefois les cellules; il est cloisonné et ramifié. Il est utile d'en bien étudier les caractères afin de le reconnaître dans les cas où il n'est pas en relation avec des éléments reproducteurs. Ce mycélium s'étend aussi dans le péricarpe en dehors de la région du sillon. Il s'agissait du *Puccinia glumarum*.

Ces observations n'ayant été faites qu'après la récolte, et à l'époque où la moisson du blé est passée, nous ne nous étions pas tout d'abord douté de l'intérêt de ces épis, aussi n'avions-nous pas poussé notre enquête en pleins champs. Toutefois, quelques graines conservées en herbier nous permirent de constater que la faculté germinative de telles semences était restée entière.

Dès le mois de septembre, notre attention était attirée sur la question de la présence d'organismes de rouille dans les graines, aussi nous nous attachâmes à leur recherche sur diverses Graminées en épi à cette épopue de l'année. Nos recherches furent couronnées de succès au delà de ce que nous pouvions prévoir. Nous avons examiné soit des Céréales cultivées par nous, soit des céréales recueillies en pleins champs (Avoine), soit des Graminées sauvages trouvées un peu partout.

Nous pouvons dire que toutes les fois que nous avons recueilli des pieds de Graminées fortement rouillés, avec des taches de rouille sur le rachis, à la base des épillets, sur les épillets eux-mêmes (glume et glumelles), nous avons trouvé du mycélium dans l'intérieur du grain, avec une localisation qui est presque toujours le péricarpe, mais qui peut, dans certains cas fort curieux et d'ailleurs *exceptionnels* (observation sur l'Orge Chevalier), s'étendre à la zone protéique et envahir largement l'albumen. Il existe, à la périphérie de la zone protéique, une membrane fortement épaissie qui semble jouer un rôle protecteur très important; elle oppose une barrière qui paraît normalement infranchissable au mycélium du Champignon dont les gros filaments intercellulaires viennent s'appliquer contre elle pour la

suivre en ondulant sur des longueurs parfois considérables. Dans le cas que nous venons de citer, d'un mycélium dans l'albumen, nous avons pu nous rendre compte que la membrane en question était fissurée et qu'il y avait même des bactéries dans cette zone. Ce mycélium était intercellulaire, envahissant quelquefois l'intérieur des cellules, mais respectant toujours les grains d'amidon entre lesquels il se faufilait. Ses caractères histologiques, l'existence de sores dans le péricarpe, nous autorisent à penser qu'il s'agissait bien là de mycélium d'Urédinée. Tout nous porte à croire que de telles graines ont conservé leur valeur germinative, car on sait qu'une simple lésion de l'albumen ne porte généralement pas préjudice à la germination.

L'étude de la manière dont se comporte le mycélium de telles graines au cours de la germination eût été particulièrement intéressante; nous n'avons pu l'entreprendre, mais l'observation en question nous ouvre la voie d'une méthode expérimentale que nous allons mettre en œuvre : contamination directe des jeunes épis en même temps que lésion des grains jusqu'au delà de la membrane de défense recouvrant la couche à aleurone; ensuite, mise en germination des graines contaminées obtenues et étude de l'évolution du mycélium de la rouille. C'est par cette méthode, croyons-nous, qu'on pourra espérer résoudre la question de savoir si les grains de Graminées peuvent transmettre la rouille par les organes de ces champignons qu'ils peuvent renfermer.

Le mycélium paraît respecter l'embryon, mais il faudrait voir si l'on ne pourrait pas permettre artificiellement sa pénétration par la méthode des lésions. Ces lésions peuvent se produire d'ailleurs accidentellement dans la nature [1]. Le mycélium est, par contre, généralement fort abondant dans les cavités qui se produisent par déchirement entre l'embryon et le péricarpe.

Lorsque les grains sont vêtus, le mycélium se trouve naturellement particulièrement abondant dans le tissu des glumelles où les sores peuvent s'apercevoir à l'œil nu, mais ce mycélium s'étend encore vers l'intérieur jusque contre la zone protéique.

Les espèces sur les graines desquelles nous avons fait ces observations sont, chez les Céréales cultivées : le Blé, des Avoines (A. blanche de Ligowo et A. noire de Hongrie), l'Orge (O. Chevalier); chez les Graminées sau-

---

(1) Nous avons observé l'envahissement d'un embryon d'une graine en germination par un mycélium; il était accompagné de bactéries. Nous ne pouvons dire s'il s'agissait d'un mycélium de rouille.

vages : *Bromus mollis*, *Brachypodium pinnatum*, *Agropyrum caninum* et *A. repens*. Rien n'est plus facile que de trouver, à l'automne, des graines infestées chez l'*Agropyrum caninum*, par exemple.

Nous avons fait germer un certain nombre de ces graines et nous avons examiné sous la loupe binoculaire à dissection, et ensuite au microscope, les plantules issues de ces germinations. Nous avons pu parfaitement observer, comme déjà l'avait fait Pritchard, du mycélium *entre* les gaines foliaires (par conséquent, si ce mycélium est un mycélium de rouille, il contaminera les feuilles *par l'extérieur*, conformément au processus général chez les Rouilles) dans le cas de l'*Agropyrum*. Nous nous gardons cependant de tirer aucune conclusion de ces faits, encore insuffisants. Eriksson dit, à propos du travail de Pritchard, qu'il peut s'agir d'un mycélium de saprophyte ; cela peut être vrai, bien qu'on se rende difficilement compte de la présence d'un tel mycélium dans une station aussi abritée.

Cette recherche du mycélium dans les germinations est longue et délicate, nous la poursuivons et nous ajouterons à l'observation directe la méthode expérimentale que nous avons esquissée plus haut.

En résumé, la présence d'organes de conservation ou de reproduction des rouilles (mycélium, urédospores et téleutospores) dans l'intérieur des semences de Graminées cultivées ou sauvages est assez fréquente pour qu'il y ait lieu d'en tenir le plus grand compte dans l'étude de la question de la propagation des rouilles. Nos observations sont encore insuffisantes pour que nous puissions émettre une affirmation quelconque au sujet de l'efficacité de ces organes pour la transmission des rouilles par les semences; nous les poursuivons avec le dessein d'y adjoindre la méthode expérimentale.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Observations sur la préparation du Cacao.* Note de M. E. **Perrot**, présentée par M. Guignard.

Le Cacao qui arrive des régions productives sur nos marchés a subi, dès sa récolte, une fermentation qui s'opère dans des conditions encore mal déterminées et dont le résultat est de fournir à l'industrie un produit de qualité extrêmement variable.

Cette opération poursuit le double but de détruire la pulpe mucilagineuse et sucrée qui adhère fortement aux graines dans le fruit et d'amener dans l'amande des transformations chimiques utiles.

Au cours de la fermentation pulpaire, qui n'est autre qu'une fermentation alcoolique occasionnée par une levure (*Saccharomyces Theobromæ* Preyer), la température s'élève vers 45°-50° dans le centre de la masse, et le tissu cotylédonaire ne tarde pas à accuser par un changement de couleur, de violet au brun, la preuve des modifications intimes qui se produisent dans sa constitution.

C'est seulement au cours de ces dernières années que les observateurs ont cru devoir dissocier les deux phénomènes et, parmi eux, il faut citer Preyer, Sack, Fickendey et Lambert.

Il est incontestable que, pour rendre la préparation du Cacao plus rationnelle et plus aisée, il faudrait séparer les deux préparations, dépulpage et fermentation du grain, en les conduisant méthodiquement et scientifiquement.

Étant parvenu à nous procurer un certain nombre de cabosses fraîches de Cacao, nous en avons soumis les graines à différentes séries d'essais, desquels il résulte que, si la fermentation alcoolique en usage pour la préparation a pour but principal de permettre l'élimination aisée de la pulpe, elle ne doit pas être complètement sans action sur les transformations intimes des tissus de la graine.

En effet, s'il paraît vraisemblable que ces dernières sont uniquement dues à des actions diastasiques, celles-ci apparaissent seulement aussitôt que le contact prolongé de la masse en fermentation a tué, avec la puissance germinative de l'embryon, la vie cellulaire elle-même. La chaleur développée est favorable à ces actions diastasiques qui se manifestent par l'attaque des combinaisons tanniques et l'apparition de la couleur brune.

Fickendey proposait de dépulper à l'aide d'alcool à 90°; mais c'est là un simple procédé de laboratoire et l'on peut obtenir ce résultat, comme nous l'avons fait en laissant, pendant quelques heures et à la température de 45° à 50°, les graines fraîches macérer dans de l'eau additionnée de 1 pour 100 de carbonate de soude. Soumises ensuite à un brossage mécanique dans de l'eau, elles se débarrassent très suffisamment de leur pulpe. On peut ensuite les abandonner dans des caisses ou des chambres spéciales, dans des conditions telles que la dessiccation ne se fasse que très lentement; les transformations dues aux diastases se produisent alors sans autre intervention.

On obtiendrait ainsi un Cacao de meilleure apparence et d'excellente qualité. Malheureusement la difficulté d'éviter les moisissures subsiste tout entière, c'est pourquoi nous avons pensé à recourir à d'autres procédés.

Grâce à la complaisance de M. le Gouverneur Angoulvant, un des inspecteurs de l'Agriculture, M. Bervas, a bien voulu se mettre à notre disposition pour de nouvelles recherches que nous avons orientées dans le sens de la stérilisation sur place des graines fraîches.

Par simple action de la vapeur d'eau sous légère pression à l'autoclave, on obtient des graines qui, débarrassées mécaniquement de leur pulpe, ont bel aspect et chez lesquelles la chair de l'amande conserve, après dessiccation, sa belle couleur violette, preuve qu'aucune transformation chimique portant sur les composés tanniques ne s'est opérée. Ces graines stérilisées et réduites

en poudre ont été soumises à deux séries d'essais, les uns d'ordre chimique, les autres d'ordre biologique. Sans entrer dans des détails que ne comporte pas cette Note, nous dirons seulement qu'il est parfaitement possible d'obtenir, *in vitro*, sur cette poudre stérilisée, des transformations comparables à celles qui se produisent dans la graine au cours de la préparation actuellement en usage aux colonies.

Les solutions alcalines faibles, la torréfaction bien conduite, le contact de pulpes fraîches de végétaux riches en certaines diastases, amènent cette transformation des matières tanniques qui s'accompagne de mise en liberté de théobromine.

Les conclusions de cette première série d'études sont surtout d'ordre économique et doivent attirer l'attention des colonies productrices; elles peuvent se résumer ainsi :

1° La méthode actuelle de préparation du Cacao peut être sans doute avantageusement modifiée en utilisant d'abord un dépulpage mécanique après contact de la pulpe externe avec une solution alcaline faible, puis en abandonnant les graines en milieu humide et chaud jusqu'à transformation suffisante de la pulpe;

2° Il serait préférable de préparer à la plantation même du Cacao stérilisé à l'aide de la vapeur d'eau, puis séché, car l'industrie recevrait ainsi, comme elle le désire en vain, un produit inaltérable et constant pour une même plantation, qu'elle traiterait ensuite selon ses désirs. Les résultats obtenus sur notre demande et nos indications de l'emploi industriel de ce Cacao stérilisé sont assez encourageants pour attirer l'attention des colonies intéressées, qui retireraient des avantages considérables de l'usage de ce procédé.

PHYSIOLOGIE. — *Recherches sur la sexualité dans les naissances.* Note [1] de MM. **A. Pinard** et **A. Magnan**, présentée par M. Ed. Perrier.

Le problème du déterminisme du sexe chez l'homme et les animaux a attiré depuis longtemps l'attention des biologistes qui ont cherché les relations qui pouvaient exister entre la sexualité et les causes physiologiques. Pour l'espèce humaine particulièrement, les auteurs se sont préoccupés tout d'abord de comparer le nombre des garçons à celui des filles et ils ont

[1] Présentée dans la séance du 28 avril 1913.

recherché si cette comparaison ne leur permettrait pas d'expliquer, en partie, l'origine des sexes.

Nous allons examiner, à notre tour, les documents relatifs aux accouchements pratiqués à la Clinique Baudelocque, dirigée par l'un de nous. La statistique que nous allons donner mérite toute confiance, car elle est scientifiquement organisée.

Chaque femme possède sa feuille, sur laquelle sont mentionnés, avec les observations qu'on a pu faire à son sujet, le sexe, le poids et les mensurations concernant l'enfant mis au monde. Ces données très sérieuses constituent donc des documents d'étude aussi précieux que rares.

Lorsqu'on dépouille les statistiques du Ministère de l'Intérieur, on est à même de faire une remarque très générale. En France, d'une façon presque invariable, le nombre des naissances masculines l'emporte sur le nombre des naissances féminines.

Considérons les enfants sortis vivants de la Clinique Baudelocque et recherchons le taux de masculinité, c'est-à-dire le rapport du nombre des garçons à celui des filles. Appliquons ce procédé aux données que nous a fournies l'étude d'une période de 20 années, de 1891 à 1910 inclus :

	Nombre d'accouchements.	Nombre de garçons.	Nombre de filles.	Nombre de garçons pour 100 filles.
Période de 1891 à 1910 ..	42183	19122	18630	102

L'excédent des naissances masculines est donc caractéristique. Mais est-ce là un phénomène général et le fait existe-t-il si l'on étudie les chiffres année par année? Nous allons donc examiner le rapport du nombre des garçons à celui des filles pour chacune des 20 années de 1891 à 1910 (voir le Tableau de la page 1398).

Le nombre des garçons est ici encore, d'une façon presque générale, supérieur à celui des filles. Le fait, loin d'être exceptionnel, est donc presque constant.

Mais, à côté de ces enfants sortis vivants, il y a lieu de considérer ceux qui ont été engendrés morts : les morts-nés.

Il peut exister des incertitudes quand il s'agit d'une statistique municipale, car on sait que de nombreuses causes d'erreurs peuvent être introduites. En particulier, bien des morts-nés en France ne sont pas déclarés pour des raisons très diverses. Mais, dans notre cas, la statistique est impeccable : aucune critique ne peut être formulée. Tous les morts-nés sont comptés et les documents ont la même valeur que ceux concernant les enfants vivants. Nous y ajouterons les enfants qui, nés vivants, sont décédés pendant les quelques jours que la mère est obligée de rester à la clinique.

Années.	Nombre d'accouchements.	Nombre de garçons.	Nombre de filles.	Nombre de garçons pour 100 filles.
1891	1659	767	725	105
1892	1826	839	813	103
1893	1922	913	859	106
1894	2137	985	1004	98
1895	2077	961	969	99
1896	2270	1098	995	110
1897	2313	993	1115	89
1898	2299	1049	1044	100
1899	2505	1148	1132	101
1900	2443	1137	1076	105
1901	2222	998	1006	99
1902	2013	913	877	104
1903	2157	970	931	104
1904	1854	800	801	99
1905	1986	889	861	103
1906	2147	957	916	104
1907	2060	918	877	104
1908	2202	1012	903	112
1909	2103	901	915	98
1910	1988	874	811	107

Pour connaître le nombre exact des naissances masculines par rapport à celui des naissances féminines, il nous faut donc ajouter aux enfants vivants les fœtus morts pendant la gestation et le travail, et les enfants morts après la naissance. Ces fœtus et enfants ont été étudiés par nous dans une Note précédente [1]. Nous aurons ainsi le nombre absolu des garçons et des filles procréés, moins les embryons expulsés dans les avortements et pour lesquels les sexes n'ont pu être déterminés (voir Tableau, p. 1399).

Ces chiffres nous montrent que l'excès du nombre des garçons procréés sur celui des filles est beaucoup plus grand que lorsqu'on examine seulement les enfants nés et sortis vivants. La raison en est, comme nous l'avons mis en lumière, que le sexe mâle est plus éprouvé que le sexe féminin pendant l'accouchement.

---

[1] A. Pinard et A. Magnan, *Sur la fragilité du sexe mâle* (*Comptes rendus*, 3 février 1913).

Années.	Nombre d'accouchements.	de garçons.	de filles.	de garçons pour 100 filles.
1891	1659	855	797	107
1892	1826	915	875	104
1893	1922	973	921	105
1894	2137	1061	1062	99
1895	2077	1072	1053	101
1896	2270	1192	1065	111
1897	2313	1076	1198	89
1898	2299	1139	1130	100
1899	2505	1140	1212	93
1900	2443	1229	1154	106
1901	2222	1122	1086	103
1902	2013	1003	951	105
1903	2157	1066	1034	103
1904	1854	895	890	100
1905	1986	1006	929	108
1906	2147	1069	991	106
1907	2060	1016	961	104
1908	2202	1146	996	115
1909	2103	1013	996	101
1910	1988	986	905	108
	42183	21074	20206	104

MÉDECINE. — *La pression et la thermométrie en cryothérapie.* Note [1] de M. **Henri Béclère**, présentée par M. d'Arsonval.

Nous voulons attirer l'attention sur la mesure des pressions d'application et sur l'emploi judicieux de mesures thermométriques en cryothérapie, dans le but de caractériser d'une façon aussi précise que possible les diverses variables.

Au point de vue de la pression nous avons réalisé un appareil dans lequel un ressort transmet la pression à la surface froide appliquée sur la région à traiter. Un index montre directement la valeur en kilogrammes et fractions de kilogrammes de la force de contact, et il est par suite très facile de ramener cette lecture à l'évaluation de la pression (kilogrammes par centimètre

[1] Présentée dans la séance du 21 avril 1913.

carré) en tenant compte, naturellement, de la surface d'application (en centimètres carrés).

Dans notre appareil, le contact ne se fait pas directement par un crayon de neige carbonique, mais le corps réfrigérant est placé à l'intérieur d'un récipient métallique, par suite, stérilisable. Le Dr Bordas a montré, au point de vue hygiénique, les avantages de ce procédé décrit par lui dans le *Compte rendu* du 6 janvier 1913.

Ce récipient a été avantageusement réalisé par un tube cylindrique, d'un métal quelconque, peu conducteur et dont le fond, présentant la surface et la forme nécessaires à l'application est, au contraire, d'un métal très mince et très conducteur. En l'espèce, nous avons choisi le cuivre rouge. La transmission des frigories se fait donc très facilement à travers cette plaque tandis que l'apport des calories provenant du milieu extérieur est empêché, dans la plus large mesure, par l'emploi d'une enveloppe athermisante constituée par une double gaine d'ébonite ou de préférence de liège. Le récipient lui-même peut s'enlever de son enveloppe extérieure dans le but de faciliter le renouvellement de la surface réfrigérante ou le changement des surfaces d'application.

L'emploi du récipient métallique, d'une seule pièce, qui supprime les raccords par filets, nous a paru préférable aux dispositifs jusqu'alors employés.

L'utilisation de cet appareil nous a déjà conduit à des expériences intéressantes. Mais nous devons d'ailleurs dire que ces expériences doivent être complétées par des mesures thermométriques qui, quel que soit l'appareillage employé, nous paraissent être d'une nécessité absolue. Elles nous permettent de prévoir avec une certitude plus complète les réactions obtenues en un temps déterminé. Ces mesures ne peuvent être faites utilement avec des thermomètres à toluène ou autre, à cause des difficultés de contact avec le corps froid, du volume trop considérable de l'appareil de mesure et, par suite, de sa capacité calorifique importante. Les soudures thermo-électriques (fer, constantan) nous ont donné d'excellents résultats et elles nous ont permis, non seulement de mesurer la température à l'intérieur du mélange frigorifique, mais aussi à la surface d'application, à l'intérieur de la partie à traiter et même dans une zone que nous appelons *de protection* et dans laquelle nous devons respecter l'intégrité des tissus. Ces mesures sont nécessaires pour vérifier à chaque instant si la transmission des frigories se fait d'une façon normale. Il arrive souvent, en effet, lorsqu'on emploie de la neige carbonique, par exemple, qu'un contact intime n'existe pas entre le fond du récipient et la neige. C'est même ce qui a pu faire croire que les

mélanges : alcool, éther, acétone, essence et neige étaient des mélanges réfrigérants. Il n'en est rien, ces corps agissent simplement comme liquides incongelables, formant avec la neige carbonique une mixture ou une dissolution et assurant un contact intime et, par suite, une parfaite transmission des frigories à la surface métallique servant à l'application. Nous n'avons jamais pu obtenir par ces procédés une température inférieure à celle de la neige carbonique elle-même, c'est-à-dire environ moins 80°.

Nous avons d'ailleurs pu contrôler par ces mesures thermométriques que la température intérieure du récipient n'était pas seule intéressante, car certains récipients, par suite d'un isolement calorifique insuffisant, relèvent notablement la température d'application et il n'est pas rare de constater de ce fait, pour des températures intérieures de moins 80°, un déchet de 20°.

PHYSIOLOGIE. — *Sur les relations osmotiques des globules rouges avec leur milieu; rôle de l'état électrique de la paroi.* Note [1] de M. **Pierre Girard**, présentée par M. Dastre.

Dans un sang veineux ou asphyxique riche en CO^2 les globules se gonflent malgré l'augmentation du Δ du sérum (von Limbeck). Cette action n'est d'ailleurs pas spécifique de cet acide; elle est liée d'une façon générale à la présence d'ions H^+ dans le milieu intergranulaire; dans de tels milieux, même hypertoniques au sérum, les hématies se gonflent.

Ce n'est donc pas seulement de la pression osmotique du milieu intergranulaire que dépend le volume de l'hématie comme le veut la loi d'Hamburger.

Nous avons envisagé l'intervention d'un facteur électrostatique; on sait que la paroi de l'hématie porte, dans le sérum et dans des solutions de différents sels neutres, une charge électrique négative; la présence d'ions H^+ dans la liqueur intergranulaire atténue considérablement la densité de cette charge et, pour une concentration suffisante, en inverse le signe.

Il nous a paru qu'il pouvait se faire que des phénomènes d'osmose électrique conditionnés pour une part essentielle par l'état électrique de la paroi globulaire entrassent en jeu, fournissant la clé de ce comportement osmotique anormal.

---

(1) Présentée dans la séance du 28 avril 1912.

S'il en était ainsi, il s'attachait un intérêt d'ordre général à l'étude d'un mécanisme intervenant à côté de celui déjà connu, et auquel président des différences de pression osmotique, dans les relations d'échanges entre la cellule et son milieu; et l'espérance s'entr'ouvrait de ramener à une interprétation physique un grand nombre de phénomènes biologiques (absorption, sécrétion) qui paraissent s'y dérober, l'osmose s'y dessinant en sens inverse de ce qu'impliquent les rapports des pressions osmotiques.

Nous pouvons, comme nous l'avons montré [1], faire varier à notre gré l'état électrique de la paroi globulaire sans endommager les globules, les lois de l'électrisation de contact formulées par M. Jean Perrin nous avaient fait prévoir que les ions H^+ n'étaient pas les seuls actifs de ce point de vue; les ions positifs trivalents comme les ions métalliques des sels neutres de terres rares permettent, même à de très faibles concentrations, d'annuler la charge négative des hématies; les ions OH^- au contraire la renforcent, et les ions tétravalents négatifs paralysent l'action des ions H^+.

Nous avons choisi comme milieu de suspension des globules des solutions de saccharose de Δ déterminés différant entre elles par la présence ou l'absence d'ions capables de modifier l'état électrique de la paroi globulaire; nous avons déterminé corrélativement le signe et la densité électriques de cette paroi et le volume et la surface globulaires.

Les variations de l'état électrique de la paroi, quant à son signe et la densité de sa charge, nous étaient révélées par l'étude du déplacement de l'hématie dans un champ de valeur et d'orientation définies.

Dans une solution de saccharose d'un $\Delta = -0°,60$, la mobilité des hématies (c'est-à-dire leur vitesse de déplacement vers l'anode dans un champ de 1 volt-centimètre) est de 4^{μ} à la seconde.

Le volume des globules contenus dans $0^{cm^3},05$ de sang de Mammifères dilués dans 2^{cm^3} de solution de saccharose fut trouvé par la méthode de l'hématocrite de $0^{mm^3},021$; le diamètre globulaire de 5^{μ}. Dans une solution de saccharose acidifiée par un acide organique quelconque portant son Δ à $-0°,64$ la charge des globules s'inverse; leur volume passe à $0^{mm^3},031$; le diamètre d'un certain nombre de globules atteint 10^{μ}; pour d'autres, l'accroissement du diamètre est moindre; pour un nombre notable il n'est pas sensible. Un acide quelconque agirait de même; parmi ces acides un intérêt

(1) *Comptes rendus*, 22 juillet 1912. Une erreur typographique nous y a fait dire que nous utilisions des champs de 0,7 volt par centimètre; c'est 57 volts par centimètre qu'il faut lire. Dans un tel champ, nous avons enregistré une mobilité plus grande des globules dans les solutions de saccharose que dans les solutions de NaCl. Nous avons reconnu depuis que c'est une erreur due aux phénomènes d'électrolyse dont nous ne nous préservions pas suffisamment. La mobilité est plus grande dans NaCl.

physiologique particulier s'attache au CO^2; sa concentration dans le plasma veineux ou asphyxique entraîne un gonflement très notable des hématies.

La présence dans une solution de saccharose acidifiée d'ions $FeCy^{----}$ qui entravent, conformément aux lois de l'électrisation de contact, l'action des ions H^+ sur la charge de la paroi de l'hématie enraye corrélativement les effets osmotiques liés à la variation de la densité ou du signe de cette charge. Dans une solution de saccharose de $\Delta = -0^\circ,64$ contenant en outre des ions H^+, des ions $FeCy^{----}$, les globules ne se gonflent pas, leur diamètre reste ce qu'il est dans une solution neutre de saccharose de $\Delta = -0^\circ,64$ et l'agglutination déjà marquée dans la solution acide est nulle.

Les différents sels hydrolysables dont les solutions sont acides se comportent absolument comme les acides; c'est l'ion H^+ qui est actif.

Dans une solution de saccharose additionnée d'une trace d'un sel de cérium ou de lanthane et dont le $\Delta = -0^\circ,68$, la charge de la paroi globulaire s'annule et le volume des hématies contenues dans $0^{cm^3},05$ de sang passe à $0^{mm^3},029$ et $0^{mm^3},031$ (au lieu de $0^{mm^3},021$ dans une solution neutre de saccharose de $\Delta = -0^\circ,60$). La présence de très petites quantités d'ions OH^- dans une solution de saccharose contenant un sel de cérium ou de lanthane enraye en même temps l'action de ce sel sur la charge électrique de la paroi et son effet osmotique.

Au lieu de solutions de saccharose nous avons aussi utilisé des solutions de NaCl à 9 pour 1000. Mais dans une telle solution à l'action sur la paroi globulaire des ions H^+ et des ions positifs trivalents des terres rares, s'ajoute celle des ions du NaCl. En fait, la présence d'ions H dans de telles solutions de NaCl ou d'ions positifs trivalents provoque bien le même comportement osmotique anormal des globules; mais la concentration en ions H^+ qui suffirait, dans une solution de saccharose, à inverser le signe électrique des globules en abaisse tout au plus dans une solution de NaCl la densité électrique. Il est probable qu'il se passe alors quelque chose d'analogue à ce qu'observa M. Jean Perrin sur des parois de chlorure de chrome ou de gélatine : une sorte de mordançage d'ions; les ions H^+ se fixeraient bien sur la paroi des globules la déchargeant ou inversant son signe et provoquant ainsi un gonflement osmotique anormal, mais les ions Cl^- de la solution constitueraient autour des globules une gaine électrique négative.

Conclusions. — Dans des solutions de saccharose hypertoniques à leur milieu habituel, les cellules accroissent notablement leur pression osmotique intérieure et leur volume chaque fois que figurent dans ces solutions des ions capables d'abaisser la densité de la charge de leurs parois normalement négative ou d'en inverser le signe. Inversement, si l'on ramène par l'action d'ions appropriés la charge électrique à sa valeur primitive, le gonflement osmotique rétrograde aussitôt. Ces faits décèlent à travers la paroi globulaire l'existence de phénomènes d'osmose électrique conditionnés comme nous l'avons démontré [1] par deux facteurs. Le champ correspon-

---

[1] *Comptes rendus*, juillet 1910 et août 1911.

dant à la différence de potentiel dont le septum (ici la membrane cellulaire) est le siège d'une face à l'autre et le signe électrique des veines liquides contenues dans les espaces capillaires; le sens du glissement de la veine étant déterminé, pour un signe donné de celle-ci, par l'orientation du champ actif indépendamment de la pression osmotique des milieux.

Notons que par osmose électrique ce n'est pas seulement de l'eau qui pénètre dans l'intérieur du globule, mais toutes les molécules que la veine liquide contiendra, à moins que la paroi ne les arrête au passage.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Action des oxydants en général et des persulfates alcalins en particulier sur la toxine tétanique.* Note de MM. **Auguste Lumière** et **Jean Chevrotier**, présentée par M. Roux.

Dans une Note relative aux rapports entre l'anaphylaxie et l'immunité, présentée à l'Académie le 21 avril 1913, M. Marcel Belin étudie l'action des oxydants sur les toxines *in vivo*. Cette méthode, de l'avis de l'auteur, n'aurait jusqu'ici fait l'objet que d'observations isolées et donné lieu qu'à des applications fortuites, le plus souvent mal interprétées.

En réalité, ce point de physiologie et de clinique a été beaucoup plus complètement étudié que ne l'indique M. Belin.

Déjà en 1901, M. Sieber (1) avait constaté l'effet neutralisant *in vivo* du peroxyde de calcium et des oxydases animales et végétales naturelles vis-à-vis des toxines tétanique, diphtérique, ainsi que de l'intoxication par l'abrine.

Nous avons nous-mêmes communiqué à l'Académie (2) un Mémoire concernant l'influence des oxydases artificielles sur la toxine tétanique et montré que ces préparations assuraient une survie constante de 4 à 6 jours chez le cobaye recevant des doses de toxine suffisantes pour tuer cet animal en un temps variant de 48 à 72 heures.

Enfin, nous avons poursuivi pendant plusieurs années l'étude expérimentale de l'action des oxydants sur les toxines et principalement sur la toxine tétanique.

Les oxydants auxquels nous nous sommes adressés sont les suivants : perborates, percarbonates, permolybdates, persulfates, periodates, perchlorates, chlorates, iodates, nitrites et nitrates, ferricyanures, hypochlo-

(1) *Hoppe Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie*, t. XXXII, juillet 1901, p. 573.

(2) *Comptes rendus*, 7 mars 1904.

rites, chlorure de chaux, vanadates, sels cériques, peroxydes organiques, chloranile, nitrobenzène, quinone, quinone sulfonique, etc.

Nous avons reconnu que, parmi ces substances, les persulfates alcalins paraissent présenter le maximum d'activité.

Les conclusions de notre expérimentation ont été publiées dans un travail du Dr Gélibert [1] et peuvent se résumer de la façon suivante :

Les cobayes qui reçoivent, quelques minutes après la toxine, en injection sous-cutanée et dans un autre membre, une solution de persulfate de soude pur et neutre, survivent toujours aux témoins; cette survie varie de quelques heures à plusieurs jours.

Un chien de 25^{kg} qui a reçu 20^{cm^3} d'une toxine tuant le cobaye au $\frac{1}{100}$ de centimètre cube a survécu 1 an et a guéri, alors que le témoin est mort en 10 jours.

Le persulfate de soude a une action favorable constante sur les contractures tétaniques; tandis que chez les témoins, les contractures gagnent rapidement tous les muscles, chez les sujets traités, au contraire, elles se limitent longtemps au membre qui a reçu la toxine; ce n'est que plus tard, quelques heures avant la mort, que les autres membres sont atteints.

Chez les chiens, où la maladie évolue plus lentement, cette action favorable du persulfate sur les contractures est encore plus manifeste; les animaux traités continuent à se mouvoir et à s'alimenter, alors que les témoins sont paralysés depuis longtemps.

Une chèvre apportée du dehors avec du trismus et des contractures généralisées dus à un tétanos accidentel, a pu, après deux injections de persulfate, marcher et s'alimenter. Ce n'est qu'au bout de 8 jours qu'on vit de nouveau apparaître les contractures qui entraînèrent une issue fatale.

A la suite de ces observations, plusieurs médecins de Lyon, MM. les Drs Gélibert, Feuillade, Reymond, Chamba, Calignon de Saint-Fons ont utilisé les solutions de persulfate de soude pur et neutre pour traiter des cas de tétanos confirmé.

Ils ont pu vérifier de la sorte l'action bienfaisante des persulfates sur les accès spasmodiques si douloureux provoqués chez les tétaniques par les moindres excitations externes, et tous les malades soumis au traitement ont, en général, été guéris, quand on n'a pas eu affaire à des formes avec

---

[1] *De l'action du persulfate de soude sur les contractures dans le tétanos* (*Lyon-Médical*, 15 mars 1901).

hyperthermie exceptionnelle, durée d'incubation très courte, évolution extrêmement rapide et lorsque l'application du traitement n'a pas été trop tardive (¹).

PARASITOLOGIE. — *La transmission du Ver macaque par un Moustique.* Note de M. **Jacques Surcouf**, présentée par M. E.-L. Bouvier.

Les larves de *Dermatobia cyaniventris* Macquart, connues dans l'Amérique tropicale sous les noms de *Ver macaque*, *Berne* et *Torcel* suivant leur état de développement, sont des parasites sous-cutanés de l'Homme et des Mammifères; malgré la fréquence des tumeurs que ces larves occasionnent, on ignorait encore leur mode d'arrivée à l'hôte.

Vers 1900, le professeur Raphaël Blanchard avait observé la présence de paquets d'œufs de grande taille sous l'abdomen de certains Moustiques de l'Amérique centrale; en 1910, le Dr Moralès, de Costa-Rica, déclara que la *Dermatobia* pondait directement sous l'abdomen d'un Moustique et que, par phorésie, celui-ci transmettait les larves aux Vertébrés dont il suçait le sang; cette assertion expliquait le terme de Gusano de Zancudo, Ver de Moustique, donné par les Vénézuéliens au Ver macaque, mais il semblait incroyable que la *Dermatobia*, qui atteint la grosseur de la Mouche bleue (*Calliphora vomitoria*), pût pondre sur le Moustique lui-même. En 1912, le Dr Nunez Tovar, de Maturin (Vénézuela), observa des Moustiques porteurs de ces œufs et obtint, en les plaçant sur des animaux, des tumeurs furonculeuses, qui, excisées après 11 jours, contenaient chacune un Ver macaque typique dont il fit l'élevage jusqu'à la Mouche adulte (²); les Moustiques vecteurs appartiennent à une espèce connue : *Janthinosoma Lutzi* Théobald.

Le Dr Gonzalez Rincones, de Caracas, vient de me faire savoir que les œufs de *Dermatobia* sont pondus sur les feuilles, dans les lieux humides fréquentés par les *Janthinosoma;* le même correspondant m'a envoyé en outre des Moustiques porteurs d'œufs.

Il résulte de l'étude que nous avons faite de ces derniers qu'ils sont réu-

(¹) Huit cas ont été traités avec deux décès; l'un de ces décès se rapporte à un malade traité *in extremis* et mort le soir même du début des injections; l'autre décès a été la conséquence d'une broncho-pneumonie survenue en pleine convalescence chez une jeune fille qui avait été guérie de son tétanos.

(²) Le Dr Nunez Tovar m'a envoyé tous ces matériaux d'élevage; il s'agit bien de la *Dermatobia cyaniventris.*

nis en paquets, enduits d'une substance cémentaire fortement adhérente, et lestés de façon telle que le pôle antérieur comprenant la tête de la larve, le micropyle et la zone d'éclatement soient placés en bas. La substance cémentaire se ramollit dans l'eau et redevient visqueuse. Nous croyons dès lors que les œufs, faiblement collés sur les feuilles, s'attachent aux *Janthinosoma* qui se promènent sur ces dernières; ceux qui adhèrent à l'abdomen y restent fixés; le thorax est protégé par les hanches et les cuisses allongées, et les œufs qui restent collés aux pattes ou aux ailes se détachent pendant la marche ou le vol de l'insecte.

L'œuf mûrit, s'ouvre et la larve y séjourne, saillante à l'extérieur, jusqu'à ce qu'elle se laisse tomber sur le Vertébré piqué par le *Janthinosoma*.

Nous figurons ici (*fig.* 1) un de ces Moustiques; les œufs très allongés, agglomérés



Fig. 1. — *Janthinosoma Lutzi* ♀ porteur d'œufs de *Dermatobia cyaniventris* Macquart (× 8).

en un faisceau serré, sont d'un jaune très pâle; près du micropyle on distingue un petit volet, unciforme, qui donne issue à la jeune larve. Celle-ci porte, à sa partie inférieure, sur les deux derniers segments, de courtes épines pâles, dirigées vers la tête; c'est au moyen de ces épines que la larve se maintient, saillante au dehors, en attendant le moment propice pour abandonner le Moustique qui la porte et se fixer sur son nouvel hôte.

A ce premier stade de développement, la larve (*fig.* 2), formée de 12 segments, porte des antennes pourvues chacune de deux points ocelliformes à leur base. Les

pièces buccales sont constituées par deux lames chitineuses élargies, multifides sur les bords latéraux, et appuyées à une autre lame armée de deux paires de crochets; les plus externes sont bifides, les seconds sont simples et s'articulent avec le pharynx. Cet organe, fortement chitinisé, se prolonge jusqu'au quatrième segment et n'est continué à ce stade de développement par aucun appareil digestif différencié. Le tégument externe de la jeune larve est recouvert de nombreuses petites épines sur les sept premiers segments; les cinquième, sixième et septième segments portent, à leur bord antérieur,

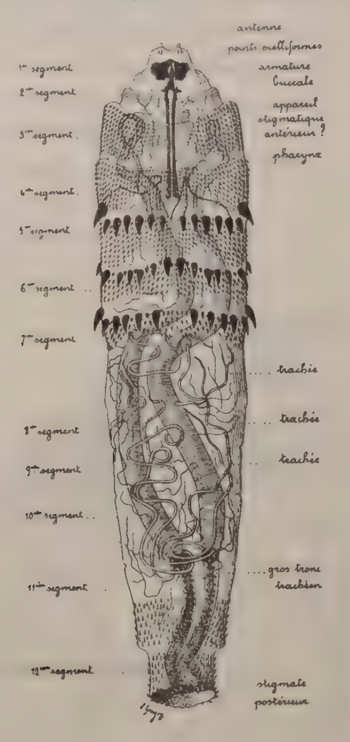


Fig. 2. — Larve de *Dermatobia* éclose d'un œuf porté par *Janthinosoma Lutzi* Théobald (× 100).

une couronne de grosses épines noires en forme d'aiguillons de rosier. Sur le dernier segment s'ouvrent les deux stigmates postérieurs, chacun d'eux se compose de deux fentes; il n'y a pas encore de stigmates antérieurs. Dès que la larve s'est fixée sur le corps du Vertébré, elle pénètre sous la peau et s'y transforme; à la suite de cette mue, les épines postérieures qui maintenaient la larve dans la coque de l'œuf disparaissent, et les fentes stigmatiques postérieures sont au nombre de trois pour chacun des deux stigmates.

L'évolution de la *Dermatobia* est ensuite connue. Remarquons cependant qu'entre les larves appartenant déjà à la Collection du Muséum et celles récemment envoyées du Vénézuela, il y a d'importantes différences dans la spinulation; ceci nous porte à croire à l'existence de plusieurs espèces voisines qui ont été confondues; seuls des élevages complets éclairciront le problème.

CHIMIE PATHOLOGIQUE. — *Sur la rétention des chlorures dans le foie et le sang chez les cancéreux*. Note de M. **Albert Robin**, présentée par M. Armand Gautier.

1. Il n'y a pas de rétention des chlorures dans le foie d'un cancéreux à marche lente, mais cette rétention a lieu chez un cancéreux à marche rapide.

Chlorures évalués en NaCl *dans le foie cancéreux* (pour 100 de tissu frais) :

Foie cancéreux :	marche lente.	Parties très atteintes........	0g,112
»	»	» relativement saines...	0,058
»	marche rapide.	» très atteintes........	0,175
»	»	» relativement saines...	0,186
Foie normal :	»	» » ...	0,142

2. Cette rétention reconnaît probablement comme l'une de ses conditions l'hydratation plus grande du tissu cancéreux à marche rapide (820g d'eau pour 1000 de tissu frais, contre 793g,20 dans le cancer du foie à marche lente). Mais elle peut entrer aussi en ligne de compte pour expliquer le taux si bas auquel tombent parfois les chlorures urinaires chez les cancéreux à marche rapide qui ne s'alimentent plus (0g,30 de chlorures urinaires par 24 heures, dans le cas de cancer hépatique à marche rapide).

3. Il paraît démontré que dans les cancers du tube digestif (intestin et estomac), il y a tendance à une rétention chlorurée dans le sang, rétention qui s'exprime surtout par l'élévation des rapports du chlore à l'azote total et au résidu inorganique du sang.

Chlorures et leurs rapports dans le sang des cancéreux :

Désignation des cancers.	Chlorures en NaCl.	Azote total.	Cl : AzT pour 100.	Cl : Résidu inorganique pour 100.
F. 29 ans. Sarcome des deux fémurs.	5g,920	35g,16	10,19	30,92
F. 50 » Cancer de l'estomac......	5,832	14,66	24,10	37,80
H. 70 » » de l'intestin......	4,754	22,61	12,74	36,10
F. 56 » » »	4,304	17,66	14,90	36,00
F. 52 » » du foie..........	3,570	27,54	7,80	24,10
F. 24 » Sarcome de l'aisselle.....	4,700	44,30	6,56	32,93
Sang normal....................	4,493	35,95	7,57	31,60

4. Les mêmes caractères se rencontrent également dans les cas de gastrite chronique, ce qui leur enlève toute valeur de spécificité. Il est rationnel de les mettre en rapport avec la diminution ou avec la suppression de la sécrétion chlorhydrique de l'estomac.

Chlorures et leurs rapports dans le sang dans la gastrite chronique :

Désignation des cas.	Na Cl.	Cl : AzT pour 100.	Cl : RI pour 100.
F. 49 ans. Gastrite chronique. Anémie pernicieuse.	6g,557	28,7	45,0
F. 72 » » » grave (première analyse)	6,070	26,2	47,4
F. 72 ans. Gastrite chronique. Anémie grave (après 1 mois de traitement)	5,140	»	37,9

5. Comme l'a avancé Moraczewski, il est permis de supposer que l'anémie joue un rôle dans cette rétention chlorurée, puisqu'elle est encore plus marquée dans les cas de gastrite chronique s'accompagnant d'anémie à type pernicieux ou d'anémie grave.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Le ferment de l'amertume des vins consomme-t-il la crème de tartre ?* Note de M. E. **Voisenet**, présentée par M. Armand Gautier.

Dans une récente Communication ([1]), j'ai annoncé que le *Bacillus amaracrylus*, retiré d'un vin amer, ensemencé dans d'autres vins, peut reproduire avec certains d'entre eux, la maladie de l'amertume.

Le *Bacillus* consomme-t-il la crème de tartre ?

Cette question se pose naturellement à la suite des résultats contradictoires observés à ce sujet par Pasteur ([2]), Glenard et Vergnette-Lamothe.

Comme Pasteur et Glenard, j'ai eu l'occasion de doser l'acide tartrique dans un vin *très amer* et dans le même vin *non altéré :* parallèlement j'ai évalué la glycérine :

Analyse. — Juillet 1912.	Acide tartrique total.	Glycérine.
Vin sain. Récolte 1893	1g,26	7g,65
Vin amer. Début de la maladie : 1902	1g,14	3g,92

([1]) *Comptes rendus*, t. 156, 1913, p. 1181.

([2]) Pasteur, *Études sur le vin*, 2e édition, p. 272, 276, 321.

Quelle peut être la cause de la différence, voisine du dixième de la quantité initiale totale, entre ces deux teneurs en acide tartrique? A ce sujet, on peut émettre plusieurs hypothèses. Elle peut provenir de la modification chimique du vin malade entraînant la précipitation et l'insolubilisation d'une quantité correspondante d'acide tartrique. Ce déficit peut être dû au changement de travail du ferment qui, après avoir épuisé son action sur les sucres et la glycérine, s'attaquerait à l'acide tartrique : mais, il est aussi vraisemblable de l'attribuer à l'action latérale d'un autre microbe, consommateur de crème de tartre, comme celui qui engendre *la tourne*.

Quoi qu'il en soit, cet essai offre un résultat intéressant, en ce qu'il montre qu'un vin très gravement atteint, et depuis 10 années, de la maladie de l'amertume, ne renfermant plus de sucre et ayant perdu la moitié de sa glycérine, conserve la presque totalité de son acide tartrique : résultat sensiblement d'accord avec celui de Pasteur, et en opposition nette avec celui de Glenard.

Des évaluations analogues effectuées sur les échantillons de vins précités, ensemencés depuis 15 mois avec le *Bacillus amaracrylus*, favorables à la culture du ferment, plus ou moins altérés par lui, et les échantillons témoins restés sains, n'ont accusé aucun changement dans la teneur initiale en acide tartrique total.

Relativement à la question posée, aucun de ces résultats ne peut d'ailleurs être absolument concluant, en raison de la multiplicité des ferments dans le vin, de la variété des substances fermentescibles qu'il contient.

Même en admettant l'unicité microbienne, en l'espèce, du bacille précédent, la conservation de l'acide tartrique dans un vin amer, ne constitue pas une preuve de l'inactivité du ferment à l'égard de cette substance. Dans un tel milieu, en effet, le bacille consomme déjà ses aliments de prédilection, les sucres et la glycérine : s'il devait transformer l'acide tartrique ou son sel acide de potassium, ces deux substances ne pourraient être pour lui que des aliments de disette, attendu d'autre part, qu'elles agissent comme antiseptiques et que des doses respectives de $1^{g},10$ de l'un et de $3^{g},50$ de l'autre, par litre de culture, suffisent à arrêter son développement. De plus, en végétant dans un tel liquide, le ferment se crée un milieu de moins en moins nutritif et de plus en plus antiseptique : à l'influence paralysante primitive de l'alcool, de l'acide tartrique et du tannin, s'ajoute celle des produits de transformation des sucres et de la glycérine, notamment l'acroléine. Il est donc nécessaire d'éliminer ces influences étrangères et de recourir à l'expérimentation directe.

Pour cette étude, j'ai effectué les essais suivants, le ferment adulte a été largement ensemencé dans ces solutions :

a. Eau de levure glucosée ou maltosée, additionnée de crème de tartre à 1^{g} et à 2^{g} par litre.

b. Milieu minéral de Laurent, additionné de crème de tartre à 1^g et à 2^g par litre.

c. Milieu de Laurent, peptoné à 2 pour 1000, additionné de crème de tartre à 1^g et à 2^g par litre.

Dans les essais *a* et *c*, la culture s'est développée normalement, tandis que le liquide de l'essai *b* est demeuré limpide, malgré l'aptitude remarquable du bacille à végéter dans un milieu minéral ne renfermant d'autre azote que de l'azote ammoniacal : le ferment qui emprunte si facilement son carbone alimentaire à la glycérine et aux sucres, refuse celui qui lui est offert par la crème de tartre. Il en est d'ailleurs de même dans les essais *a* et *c*, où la culture a pu se développer grâce à la présence d'un sucre et de la peptone : en effet, après un séjour de 3 mois à la température de 25° à 30°, les dosages comparatifs de la crème de tartre dans ces liquides et leurs témoins conduisent rigoureusement au même résultat.

Je suis arrivé à des conclusions identiques, en ensemençant le ferment dans les milieux précédents, contenant à la place de la crème de tartre, de l'acide tartrique, du tartrate neutre de potasse, ou du tartrate de chaux.

En résumé, le *Bacillus amaracrylus*, isolé d'un vin amer, capable de reproduire la maladie de l'amertume dans d'autres vins, consommant les sucres et la glycérine, reste inactif, au moins dans les conditions expérimentales précédentes, à l'égard de l'acide tartrique et de ses sels, en particulier, la crème de tartre.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Pseudo-cristaux d'amidon et cristaux de glucose.* Note de M. G. **Malfitano** et Mlle **A. Moschkoff**, présentée par M. Roux.

On a souvent parlé d'amidon cristallisé. Quelques auteurs prétendent même, qu'en général, le fait qu'une matière ait les propriétés des colloïdes n'exclut pas qu'elle puisse en même temps avoir la structure cristalline. Nous avons examiné des particules solides et parfois transparentes qu'on trouve dans les systèmes amidon-eau ayant été congelés. Ce sont elles qui ressemblent le plus à des cristaux, à ceux de glucose par exemple, auxquels nous les avons comparées. Nous avons constaté que cette ressemblance ne résiste pas à un examen attentif. Et, au contraire, nous avons mis en évidence une distinction vraiment essentielle entre cet amidon solide, dont la structure est variable par degrés, étant formée de granulations de moins en

moins perceptibles et le glucose cristallisé qui n'a jamais de structure apparente.

Congelons un système amidon-eau bien pur [1] et peu concentré (à 1 pour 100 environ), ayant été chauffé jusqu'à ce qu'il soit devenu tout à fait transparent. Après fusion de la glace, il nous apparaîtra comme un liquide parfaitement limpide contenant de fins filaments soyeux (long. de 1^{mm} à 3^{mm}; larg. de $0^{mm},01$ à $0^{mm},1$) et de petits granules brillants (diam. de $0^{mm},1$ à $0^{mm},01$). A l'œil nu on a vraiment l'impression que ce sont des fines aiguilles cristallines accompagnées de débris ou de macles; pareilles en somme à celles qui se forment dans les solutions sursaturées de glucose. Mais déjà, si l'on regarde ces particules au microscope, une différence saute aux yeux. Celles d'amidon n'ont jamais la forme de polyèdres, mais sont des bâtonnets qui portent des renflements de place en place et se terminent en massue. Parfois, elles sont en forme de billes dont la surface est bien lisse, mais la courbure irrégulière. Par contre, parmi les particules de glucose, on rencontre souvent des prismes parfaits, d'autres plus ou moins détériorés; mais on ne saurait en dessiner toutes les formes, même les plus irrégulières, que par des droites brisées, jamais par des lignes courbes.

Supposera-t-on que les particules d'amidon soient des cristaux mous, peut-être auparavant liquides, dont les arêtes se seraient oblitérées? La consistance de cette matière ne justifie pas pareille supposition. Il est vrai que les filaments s'infléchissent en se mouvant dans le liquide, mais ils sont aussi plus longs et plus minces que les aiguilles de glucose qui sont rigides. D'ailleurs, l'amidon en granules ne se déforme pas non plus. Si nous exerçons une faible pression sur la lame couvre-objet de la préparation microscopique, nous écraserons les cristaux de glucose aussi facilement que les particules d'amidon. Dans les deux préparations ainsi maltraitées, la ressemblance entre les deux matières devient souvent frappante. Or, nous verrons une différence nouvelle se manifester si nous les regardons entre deux nicols croisés. Le passage de la lumière est rétabli par les particules de glucose et non par les particules d'amidon. On sait que les grains naturels d'amidon, dans ces conditions, sont illuminés et coupés par une croix sombre. Ils doivent vraisemblablement cette propriété à leur structure en couches. C'est dire que la biréfringence n'est pas un caractère suffisant pour attribuer un réseau cristallin aux corps qui la manifestent. D'autre part, tous les cristaux connus, sauf ceux du premier système, sont biréfringents. Dès lors, si les particules d'amidon étaient des cristaux, ils devraient appartenir au premier système, ce qui semble improbable.

Ces particules d'amidon n'ont donc aucun des caractères des cristaux. Elles n'ont jamais ni de formes polyédriques, ni de biréfringence. Ce sont plutôt des particules d'une gelée durcie et transparente comme verre. Mais von Weimarn [2] pense qu'il peut exister des systèmes cristallins

---

[1] *Comptes rendus*, t. 151, p. 817.

[2] *Zeitschrift f. Kolloïdes*, passim.

jusqu'ici non classés, et que les gelées les plus homogènes peuvent être des assemblages de cristaux ultramicroscopiques. Il importe donc d'examiner soigneusement la structure de ces particules comparativement avec celle des cristaux.

Le fait est remarquable que les particules d'amidon puissent être aussi transparentes que les cristaux de glucose. Au microscope, tous ces petits objets ne sont visibles que grâce à la différence de leur indice de réfraction avec celui des liquides; à l'ultramicroscope, on les distingue grâce à la lumière diffractée par leurs profils ou réfléchie par leurs surfaces. Et lorsque les particules de glucose, aussi bien que celles d'amidon, ont des formes assez étendues et régulières, lorsqu'elles se trouvent convenablement placées pour recevoir la lumière, les préparations ultramicroscopiques offrent vraiment l'aspect de tableaux noirs où des figures géométriques seraient dessinées par des traits éclatants de lumière. Et ces lignes, courbes et sinueuses pour l'amidon, droites et se rencontrant en angles définis pour le glucose, délimitent des espaces qui, dans un cas et dans l'autre, sont sombres, autant que le fond de la préparation. Ces particules d'amidon n'ont donc, pas plus que les cristaux du glucose, de structure perceptible.

Mais il n'en est pas toujours ainsi. On rencontre aussi des particules d'amidon et de glucose, qui apparaissent comme des taches de lumière diffuse. Quant aux particules de glucose, ce fait ne dénote aucunement qu'elles aient une structure perceptible. En effet, c'est par places et jamais uniformément que les particules de glucose diffusent la lumière. Aux plus forts grossissements les taches lumineuses ne se résolvent jamais en granules; on n'a pas de peine à se convaincre qu'elles sont dues à des aspérités de surface et que la matière est parfaitement transparente. Au contraire, on est bien en présence d'une structure plus ou moins évidente lorsqu'il s'agit des particules d'amidon qui diffusent la lumière. Car ce sont alors des aspects rappelant la nacre, ou la neige, ou des matières fibreuses. Ces particules sont alors des assemblages de granules de dimensions variées. Parfois ces granules sont individuellement perceptibles, parfois ils sont si menus qu'ils demeurent invisibles, et des degrés intermédiaires existent entre les plus gros et ceux qui sont à la limite de la visibilité; en sorte que nous devons admettre, même pour les particules tout à fait transparentes, une structure granuleuse, qui échappe à la vue tant elle est fine. Il y a plus. Si nous examinons les diverses particules formées par congélation dans des systèmes plus ou moins purifiés, ayant été différemment chauffés, et à des concentrations variées, nous constaterons que c'est par étapes successives, en partant des particules grossièrement hétérogènes, que nous atteindrons celles parfaitement homogènes, à mesure que nous aurons mieux purifié et mieux subdivisé l'amidon avant de le congeler.

C'est la graduation des variations de structure qui constitue la distinction essentielle entre ces particules d'amidon et les cristaux. Nous montrerons prochainement que les divers granules qui constituent ces particules et, en général, l'amidon en toutes ses formes, ne doivent pas être assimilés aux microcristaux, car ils sont de véritables micelles, se formant par voie de

floculation et se désagrégeant par voie de défloculation; processus essentiellement distincts de ceux de cristallisation et de dissolution [1].

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Contribution à l'étude des conditions de précipitation de l'albumine par l'acide picrique.* Note [2] de MM. **H. Labbé** et **R. Maguin**, présentée par M. Dastre.

Le dosage précis de l'albumine dans ses divers milieux (blanc d'œuf, sérums, humeurs, etc.) est malaisé.

La méthode pondérale est longue et délicate. Les méthodes volumétriques sont d'application plus rapide. Mais les précipitants des albumines mettent généralement en jeu des phénomènes d'adsorption, plutôt qu'ils ne donnent lieu à des combinaisons définies. Tout au plus, au sens de Werner, pourrait-on envisager ces composés particuliers comme des complexes très aisément dissociables. La loi des combinaisons définies ne peut s'appliquer à de semblables associations. Les rapports entre quantités de précipitants et d'albumine mis en jeu ne sont représentables que par une courbe plus ou moins compliquée. Dans cet ordre d'idées, Denigès a proposé la précipitation de l'albumine par l'iodomercurate de potassium, et Vallery a assimilé la courbe de précipitation par ce réactif à une branche d'hyperbole équilatère. En pratique, l'emploi de l'iodomercurate mène à un procédé de dosage assez délicat. Dans des conditions convenables (Vallery), le réactif d'Esbach paraît susceptible de précipiter intégralement l'albumine.

Après avoir vérifié ce fait sur l'ovalbumine, nous avons étudié les conditions de précipitation de cette protéine (ovalbumine commerciale dite *pure*), afin de déterminer la nature des combinaisons contractées par l'albumine et l'acide picrique, et de chercher à réaliser, à partir de ces données, un procédé d'estimation volumétrique simple.

Pour obtenir une précipitation intégrale de l'ovalbumine par le réactif citro-picrique, en solution aqueuse, l'excès d'acide picrique doit toujours être assez grand. Si cette condition est réalisée, le filtrat limpide n'est plus albumineux. En partant d'une quantité d'acide picrique déterminée, la quantité d'acide restée dans le filtrat donne, par différence, la quantité d'acide fixée. Pour des poids croissants d'albumine, en présence d'une quantité fixe d'acide, on obtient une série de chiffres qui viennent se placer, non sur une droite, mais sur une courbe.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 8e série, t. XXIV, p. 502; t. XXV, p. 159.

[2] Présentée dans la séance du 28 avril 1913.

Il suffit, pour caractériser cette courbe, de fixer les poids d'acide successivement précipités par le mélange d'un volume fixe d'une solution picrique à titre déterminé, avec des volumes croissants d'une solution d'ovalbumine titrée pondéralement.

Un dosage acidimétrique de la liqueur picrique et un dosage acidimétrique du filtrat donnent, pour chaque poids d'albumine, un chiffre proportionnel à la quantité d'acide picrique fixé ou adsorbé :

1° 50^{cm^3} de liqueur citro-picrique (formule Esbach) sont étendus à 100^{cm^3} avec de l'eau distillée. Soit K l'acidité en centimètres cubes de soude $\frac{1}{10}$ N (déterminée en présence de la phénolphtal.; virage très net du jaune faible au jaune rougeâtre);

2° Des volumes croissants d'une solution d'ovalbumine à 10 pour 100 environ (par pesée) sont successivement mélangés à 50^{cm^3} de liqueur citro-picrique, et le volume est complété à 100^{cm^3}. L'acidité en centimètres cubes de NaOH $\frac{1}{10}$ N est déterminée sur 25^{cm^3} de filtrat : soit q, q', q'', ..., Q.

En général, Q — K est proportionnel aux quantités d'acide picrique adsorbées ou combinées. Si l'on représente par y ces valeurs, et par x les quantités correspondantes d'albumine mises en jeu, on peut construire une courbe dont la traduction mathématique est susceptible de donner la loi du phénomène.

Pour des quantités d'ovalbumine comprises entre $0^{g},80$ et $2^{g},60$, les points ainsi obtenus expérimentalement vont se placer sur une branche d'hyperbole. Les valeurs de x exprimées en fonction de y, sont, en effet, représentables, à des différences près de l'ordre des erreurs d'expérience, par la formule

$$(\alpha) \qquad x = \frac{76,08}{18,24 - y} - 4.$$

C'est l'équation d'une hyperbole équilatère rapportée à des axes parallèles à ses asymptotes. Cette courbe est tout à fait analogue aux courbes dites d'*adsorption*. En tout cas, nous avons directement constaté qu'il s'agit d'un complexe *albumine-acide picrique* dissociable par lavage. A mesure que les quantités d'acide picrique enlevées à la combinaison par les lavages à l'eau bouillante appauvrissent celle-ci en acide picrique, la vitesse d'enlèvement devient plus lente, comme si l'albumine retenait plus énergiquement les dernières traces d'acide picrique. Le premier lavage à l'eau bouillante enlève près de la moitié de l'acide, et le trentième lavage n'enlève plus qu'une acidité qui répond à peine au $\frac{1}{300}$ du total acide adsorbé au début.

Pour utiliser ce dosage dans la pratique, nous avons construit une Table des valeurs de x en fonction de y qui, par $\frac{1}{20}$ de centimètre cube, donne, sans calcul, le poids d'albumine correspondant. L'opération se réduit donc à deux titrages acidimétriques par la soude décinormale en présence de phénolphtaléine.

GÉOLOGIE. — *Sur l'origine du pétrole au Wyoming (États-Unis d'Amérique).* Note de M. **Jean Chautard**, présentée par M. L. De Launay.

Les expériences entreprises pour établir l'origine minérale ou organique des pétroles n'ont pas jusqu'ici, quels que soient leur importance et leur intérêt, permis de conclure dans un sens ou dans l'autre, puisque des hydrocarbures chimiquement analogues aux pétroles ont été obtenus par des réactions minérales comme par la distillation en vase clos de matières organiques. Sur ces bases expérimentales, on peut aussi bien juger que les pétroles sont tous d'origine minérale, tous d'origine organique, ou, pour se tenir en un juste milieu, partie (pétroles de Bakou) d'origine minérale, partie (pétroles américains) d'origine organique; ceci quelles que soient les différences et analogies chimiques de ces divers types de pétrole.

M. De Launay a récemment attiré l'attention sur l'intérêt qu'il y aurait, pour résoudre ce problème, d'ajouter aux expériences de laboratoire des études géologiques détaillées des champs pétrolifères et des terrains avoisinants.

J'ai eu l'occasion, en 1912, d'étudier un certain nombre de régions pétrolifères du Wyoming (U. S. A.). Je me suis efforcé d'y reconnaître l'allure, l'âge et le facies non seulement des couches perméables imprégnées de pétrole et des couches imperméables à leur contact, mais encore de toute la série sédimentaire où elles se trouvent. Mes observations ont été faites sur des terrains du Crétacé supérieur non fracturés, formant des séries parfaitement concordantes où l'on peut établir que le pétrole imprégnant n'est pas d'origine adventive, mais bien localisé au contact des sédiments où il a été originairement formé ou apporté.

Les localités étudiées sont, à partir du versant est des Montagnes Rocheuses jusqu'à 400^{km} à l'Est : Lander, Salt Creek, Douglas, Moorcroft et Newcastle. On observe une lagune du Crétacé inférieur reposant sur du Jurassique; le Crétacé supérieur commence par les grès continentaux de Dakota; au-dessus se trouvent des argiles schisteuses (shales) puissantes de 1000^{m} à 3000^{m} avec fréquents lits de charbon et

nombreuses intercalations de lentilles et bancs de grès dont un ou plusieurs peuvent être imprégnés de pétrole; cette importante masse de « shales » a été divisée en deux séries, la série du Colorado à la base, la série du Montana au sommet.

En examinant dans chaque localité la succession des terrains crétacés supérieurs à partir du Dakota, j'ai constaté :

A Newcastle, 20^m grès de Dakota; 3^m argiles ligniteuses; 3^m *grès imprégné d'huile;* 50^m shales à lentilles de limonite et nombreux lits de dents de poissons; 3000^m shales à faune marine avec intercalations de grès;

A Douglas, 2^m grès de Dakota; 10^m argiles magnésiennes; 10^m shales à dents de poissons et à lignites; 2^m *grès imprégné d'huile;* 5^m marne à *belemnitelles;* 2^m shales à faune marine avec intercalations de grès;

A Moorcroft, 10^m conglomérat de Dakota; 0^m,50 argile blanche; 3^m *grès de Dakota imprégné d'huile;* 30^m argiles gypseuses à petits lits de sable; 15^m *grès imprégné d'huile*; 60^m shales avec lignite et soufre; 15^m *grès imprégné d'huile;* 100^m shales avec lignite par places et très nombreuses empreintes d'écailles de poissons; 3000^m shales à faune marine avec intercalations de grès;

A Lander, 10^m grès de Dakota; 20^m argiles; 100^m shales à empreintes d'écailles de poissons alternant avec *petits lits de grès imprégnés d'huile* (Mowry member); 1000^m shales à faune marine;

A Salt Creek, le Dakota et la série du Colorado n'affleurent pas; les premiers affleurements appartiennent à la série de Montana; ce sont de bas en haut : 100^m shales à lits de dents de poissons; 30^m *grès de Shannon imprégné d'huile;* 100^m shales sans fossiles; 10^m grès; 600^m shales à faune marine avec intercalations de grès; les forages faits au dôme de Salt Creek ont traversé 300^m à 400^m de shales à gypse, soufre et débris végétaux, avec poche d'huile et de gaz, puis 30^m de *grès avec huile sous pression;* ce dernier grès est assimilé par les auteurs américains au grès de Wall Creek affleurant à 25^{km} de Salt Creek, dans la série suivante : *grès de Dakota imprégné d'huile;* 100^m shales à dents de poissons; 200^m shales à faune marine; 25^m grès de Wall Creek à faune marine; 600^m shales à faune marine; 20^m grès (Shannon fusion); 700^m shales à faune marine.

A l'examen de ces renseignements on voit :

1° Que les niveaux imprégnés de pétrole des localités considérées s'échelonnent de la base au sommet du Crétacé supérieur sans qu'il soit possible d'établir entre eux un synchronisme de dépôt;

2° Que les niveaux de grès imprégnés d'huile sont en contact avec les shales à *facies lagunaire;*

3° Que, parmi les niveaux de grès en contact avec les seules formations à facies franchement marin, il n'y en a pas qui soit imprégné d'huile.

Nous sommes donc en droit de considérer qu'ici *les argiles à facies lagunaire sont les roches mères du pétrole;* ce pétrole serait d'*origine organique.* L'abondance des traces et débris de poissons permet de conclure à l'intervention d'*organismes animaux* dans la formation de ce pétrole, aucun fait

d'observation ne permettant d'ailleurs d'exclure la possibilité d'intervention d'organismes végétaux.

C'est au début de la transgression du Crétacé supérieur que se sont formées, à l'est des Montagnes Rocheuses, sur les grès de Dakota, les lagunes où l'on trouve les roches mères du pétrole recouvertes par de puissants dépôts marins; ces lagunes sont distribuées suivant le relief du continent ancien; la transgression se continuant, de nouvelles lagunes se sont échelonnées sur les nouvelles bordures continentales.

La puissance des dépôts crétacés et tertiaires permet de penser que les animaux putréfiés accumulés au fond des lagunes, à l'abri de l'air parmi les vases, ont pu être portés en profondeur à une température assez élevée pour que leur distillation donne naissance au pétrole actuellement concentré dans les roches perméables au contact des roches mères.

La généralisation d'observations de l'ordre de celles consignées ci-dessus pourrait éclairer à la fois le problème de l'origine du pétrole et celui, non moins complexe, de la recherche de ses gisements.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Orages magnétiques et phénomènes d'hystérésis.* Note de M. J. **Bosler**, présentée par M. H. Deslandres.

Nous avons déjà montré, au cours de travaux antérieurs ([1]), comment l'installation très favorable de l'Observatoire du Parc Saint-Maur rendait presque évidente la relation des orages magnétiques avec les courants telluriques. Tout se passe comme si ces derniers constituaient le phénomène primitif et, agissant sur l'aiguille aimantée conformément à la loi d'Ampère, étaient la cause directe des perturbations magnétiques.

Mais les circuits telluriques embrassent de vastes régions : on le voit aisément lorsqu'on examine, à un même instant, les perturbations observées en des lieux différents, ce qui permet de tracer approximativement les lignes de courant. Il est donc vraisemblable, *a priori*, que la matière interne du globe joue, par ses propriétés magnétiques, un rôle dans les variations du champ terrestre.

Précisons. Soit à la surface de la Terre un courant tellurique C que, pour simplifier, nous supposerons circulaire. S'il existe au-dessous une couche magnétique G d'épaisseur quelconque, les tubes d'induction affecteront

([1]) *Comptes rendus*, t. 152, 1911, p. 342; et *Thèse*, Paris, Gauthier-Villars, 1912.

A une allure analogue à celle de la figure 1 ([1]). Le flux d'induction se conservant le long d'un même tube, ses variations numériques à l'intérieur se feront sentir à l'extérieur en A, où les mots *induction* et *force* deviennent synonymes : les magnétomètres nous donneront ainsi une image plus ou moins fidèle de la perméabilité du globe ([2]). On doit alors s'attendre à

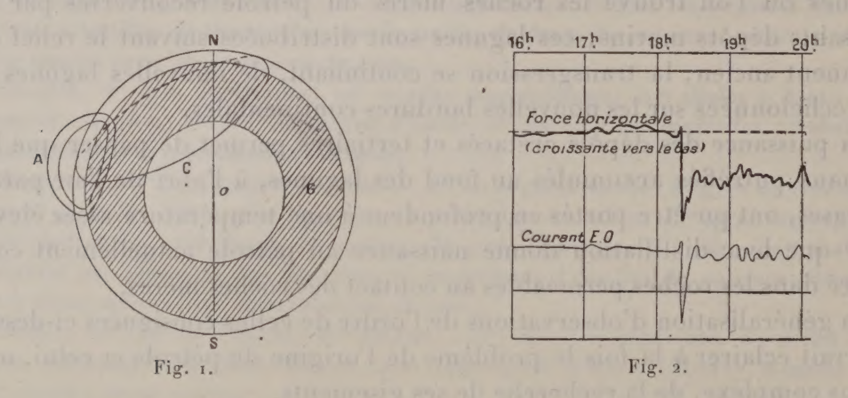


Fig. 1. Fig. 2.

observer, sur les courbes magnétiques publiées, des phénomènes d'*hystérésis*. Il semble, croyons-nous, qu'il en est bien ainsi.

1° Au début des orages magnétiques d'origine cosmique — et nous ne nous occupons que de ceux-là, laissant de côté les troubles locaux — le courant tellurique Est-Ouest ([3]) subit très généralement un accroissement brusque, après lequel il revient presque toujours près de sa valeur initiale. La force magnétique horizontale éprouve au même moment une brusque augmentation; mais, tout en continuant à suivre dans ses soubresauts le courant tellurique, elle ne reprend jamais de suite sa valeur moyenne primitive, il s'en faut souvent de plusieurs heures. Cette dépression de l'ordre de 5.10^{-4} C. G. S., s'observe à Greenwich et à Potsdam comme à Saint-Maur; elle n'étonne plus les spécialistes et sa généralité même en souligne l'intérêt. Or, il est facile de reconnaître là le phénomène le plus simple de l'hystérésis : quand le champ magnétisant croît, l'induction croît aussi, mais elle ne reprend plus sa valeur initiale lorsque le champ a repris la sienne; un *magnétisme rémanent* apparaît alors

---

([1]) Le problème peut se traiter rigoureusement. Maxwell le résout pour une couche sphérique perméable et un champ extérieur quelconque supposé développé en série d'harmoniques sphériques (*Traité d'électricité et de magnétisme*, t. II, p. 63). Comme le champ d'un courant circulaire se met aisément sous cette forme, la solution du cas qui nous occupe s'en déduit aussitôt.

([2]) Tout au moins des matériaux traversés par les tubes d'induction voisins de A.

([3]) Ce qui suit se vérifie également pour le courant Nord-Sud et la déclinaison, à cela près que les déclinomètres sont le plus souvent moins précis que les bifilaires mesurant la force horizontale.

et subsiste tant qu'une action démagnétisante (chocs, élévation de température, renversements successifs du courant, etc.) n'est pas intervenue.

2° A la fin d'un orage de quelque importance, le champ moyen du globe éprouve presque toujours un affaiblissement sensible de même ordre que tout à l'heure. Comme précédemment, il s'agit encore là d'un fait très général. Il est difficile de ne pas le rapprocher de l'action démagnétisante que produit à la longue, sur un corps aimanté, un champ alternativement croissant et décroissant. Ceci n'a lieu, à la vérité, que lorsque la valeur absolue du champ alternatif va elle-même en diminuant (1) et lorsque ses oscillations sont suffisamment lentes, de l'ordre de quelques minutes par exemple (2). Mais ces conditions sont précisément remplies à la fin d'un orage magnétique, quand le courant tellurique, après maintes fluctuations, reprend peu à peu sa valeur moyenne très faible du temps normal.

Les expériences de Lord Rayleigh ont, il est vrai, donné à penser que, pour des champs inférieurs à 0,04 C.G.S., la perméabilité du fer restait constante et, par suite, ne donnait lieu qu'à des changements réversibles (3). Mais il ne s'agissait que du fer doux et nullement de corps doués de magnétisme rémanent qui, eux, ont toujours de l'hystérésis. Et les roches de l'intérieur de la terre, la magnétite, les basaltes et les argiles ferrugineuses appartiennent à cette catégorie, comme l'ont notamment montré les belles expériences où Bernard Brunhes (4), grâce au magnétisme résiduel de certaines laves, a pu nous renseigner sur la direction du champ terrestre à l'époque des éruptions des volcans d'Auvergne.

Ainsi donc, les caractères signalés ici des orages magnétiques permettent de relier, à de nouveaux faits d'expérience bien acquis, la théorie qui les attribue aux courants telluriques : ils ne peuvent que prêter à celle-ci un surcroît d'appui. D'autres phénomènes, dans ces dernières années, sont venus fournir à l'homme certaines notions sur l'état intérieur du globe, longtemps réputé inaccessible : l'étude du magnétisme terrestre est peut-être appelée à nous apporter là-dessus, à son tour, quelques données de plus.

---

(1) C'est le procédé employé par les horlogers pour corriger les montres accidentellement aimantées.

(2) Les faibles variations du champ magnétisant donnent lieu à des effets de *traînage* ou de viscosité magnétiques [Maurain, *Le magnétisme du fer* (Collection Scientia, p. 52)] sensibles dans les premières secondes, négligeables passé 1 minute. Ceux-ci nous intéressent peu, les fluctuations des courbes magnétiques durant en général de 5 à 20 minutes; ils pourraient cependant, dans certains cas, avoir quelque influence.

(3) Le fait est d'ailleurs discuté, même pour le fer doux. Voir Grumlich et Rogowski, *Ann. der Physik*, t. XXXIV, 1911, p. 235.

(4) *Journal de Physique*, 4e série, t. V, 1906, p. 705.

M. Vasilesco Karpen adresse une Note intitulée : *Le vol à la voile.*

(Renvoi à la Commission d'Aéronautique.)

A 4 heures et demie, l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Commission chargée de dresser une liste de candidats pour la place de Membre libre, vacante par le décès de M. *L. Cailletet*, présente, par l'organe de M. F. Guyon, Président de l'Académie, la liste suivante :

En première ligne. . . . . M. André Blondel

En deuxième ligne. . . . . M. A. de Gramont

En troisième ligne, par ordre alphabétique . . . MM. Georges Claude, Maurice Leblanc, Paul Renard, A. Rosenstiehl

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu dans la séance du 19 mai prochain.

La séance est levée à 6 heures un quart.

G. D.